ÜBER
KÄLTEMISCHUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÆT

DER

UNIVERSITÆT BASEL

VON

CARL BRENDEL

AUS

TROSTIANETZ (SÜD-RUSSLAND).

CHARLOTTENBURG
BUCHDRUCKEREI VON ADOLF GERTZ, VORM. C. J. NEUBELT.
1892.

ÜBER
KÄLTEMISCHUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÆT

DER

UNIVERSITÆT BASEL

VON

CARL BRENDEL

AUS

TROSTIANETZ (SÜD-RUSSLAND).

CHARLOTTENBURG
BUCHDRUCKEREI VON ADOLF GERTZ, VORM. C. J. NEUBELT.
1892.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0089

I.

Es ist bereits seit langer Zeit bekannt, dass man durch gewisse chemische und physikalische Prozesse eine Temperaturerniedrigung erhalten kann. Vor allem ist es aufgefallen, dass feste Körper, die in den flüssigen Zustand übergehen, eine Abkühlung hervorbringen. Diese Wahrnehmung wurde sogar zur Erzeugung „künstlicher Kälte", wie man es nannte, benutzt.

Die ältesten Beobachtungen über diesen Gegenstand erwähnt Cigna[1]). Im Jahre 1550 zeigte ein spanischer Arzt zu Rom, Blasius Villa franca[2]), dass man Wasser durch Auflösen von Salpeter abkühlen kann. 1607 erhielt Latinus Trancredus durch ein Gemisch von Schnee und Salpeter noch grössere Temperaturerniedrigungen als die vorigen Forscher. Es folgten dann Versuche von R. Boyle[3]), dem Begründer der chemischen Analyse, der die Verminderung der Temperatur beim Auflösen von Salmiak in Wasser und eine noch beträchtlichere beim Vermischen von Schnee oder Eis mit Säuren, mit oder ohne Zusatz von Salzen, wahrnahm.

Die Zahl der untersuchten Salze, die sich in Wasser mit Temperaturabnahme lösen, wuchs immer mehr, so

---

[1]) Miscellanea Taurinensia T. II. pag. 143.

[2]) Methodus refrigerandi ex vocato salenitro vinum aquamque ac potus quodvis aliud genus.

[3]) Hist. experimentalis de frigore. Lond. 1665. 4. Philos. Trans. No. 15.

dass St. Geoffroy[1]) 1700 die Vermutung aussprach, dass die Auflösung aller Salze mit Temperaturerniedrigung verbunden wäre.

Übrigens kamen ausser Wasser auch andere Lösungsmittel zur Anwendung, so empfahl 1701 Homberg[1]) als wirksame Kältemischung ein Gemisch von Sublimat, Salmiak und Essig, doch konnten alle diese Versuche wegen noch mangelnder Thermometer nicht genau gemessen werden.

Der erste, der bestimmtere Angaben über die Grösse der Temperaturerniedrigungen machte, war Réaumur[2]). Er bemerkte, dass 1 Pfund Kochsalz, in 3 bis 4 Pinten Wasser geschüttet, die Temperatur um 4 bis 6 Grad erniedrige, und dass eine Mischung von 2 Teilen Kochsalz mit 4 Tl. gestossenen Eises selbst an den heissesten Tagen das Weingeistthermometer auf — 15, Salmiak auf — 13, Salpeter auf — 11°, Steinsalz und Pottasche auf — 17° bringe. Die Temperatur, welche durch eine Mischung von Salmiak und Schnee hervorgebracht wurde, nahm Fahrenheit, der sich auch mit diesen Versuchen[3]) abgab, als Nullpunkt seiner Thermometerskala an.

Bald jedoch schwand das Interesse für die künstliche Erzeugung von Kälte; erst die Beobachtung de l'Isle's[4]), der im Jahre 1736 zu Irkutsk in Sibirien das Quecksilber in der natürlichen Kälte gefrieren sah, scheint die Physiker angespornt zu haben, zu versuchen, das Quecksilber durch künstliche Erzeugungen von Kälte in den festen Zustand zu bringen.

---

[1]) Kopp, Gesch. d. Chemie II, pag. 401.

[2]) Mémoires de l'Acad. 1734.

[3]) Boerhave Elem. Chym. d'Igne Exp. IV. Coroll. 3.

[4]) Vgl. De admirando frigore artificali quo mercurius est congelatus. — diss. in conventu publ. Acad. sc. Petropolit. praelecta. Sept. 6. 1760. auct. R. A. Braunio, Petrop. 4.

In der That ist dieser Versuch Braun[1]) zuerst gelungen, indem er eine Mischung von Schnee mit verdünnter Salpetersäure anwandte. Später wurde das Experiment von vielen Forschern wiederholt, so z. B. von Nab[2]), der eine noch tiefere Temperatur durch Mischen von Schwefelsäure und Schnee hervorbrachte. Auch fand man zu dieser Zeit, dass Weingeist[3]) ein rasches Schmelzen des Eises bewirkt, ebenso wie Salmiakgeist und alkalische Lösungen, worüber zahlreiche Versuche angestellt worden sind. Am bekanntesten sind von den älteren Versuchen diejenigen, die Richard Walker[4]) in Oxford und Lowitz[5]) in Petersburg angestellt haben.

In unserem Jahrhundert beschäftigen sich nur wenige Forscher mit der Erzeugung von Kälte durch Zusammenbringen von Wasser oder Eis mit Säuren oder Salzen.

Im Jahre 1840 erschienen einige Angaben von Karsten[6]), dann eine Arbeit von Hanamann[7]): „Über den Einfluss, welchen die Natur und Menge sich lösender Körper auf die Temperaturerniedrigungen in den Kältemischungen ausüben", eine Untersuchung, welche

---

[1]) Nov. Comm. Sos. Pet. I. X. pag. 218.

[2]) Vgl. Blagden's Geschichte der Versuche über das Gefr. des Hg. in den Phil. Transact. Vol. LXIII. 1783, pag. 329—397; übersetzt in d. Sammlungen zur Physik u. Naturgesch. Bd. III. p. 347—383. Übrige Abth. Grens syst. Handb. d. Chemie, Tl. III p. 184.

[3]) Gilbert, Ann. XXXVIII. 365.

Einer Auflösung des Schnees in Alkohol bediente sich auch Parry auf der Insel Melville, um die ohnehin enorme äussere Kälte noch mehr zu verstärken. Appendix to Capt. Parry's second Voyage ect. London, 1825. 4. pag. 260.

[4]) Phil. Trans. T. LXXVII pag. 282. T. LXXVIII, pag. 277. Übersetzt in Grens Journal d. Physik. Tl. I pag. 419.

[5]) Crell's chem. Annal. 1793. Lt. 1. pag. 352.

[6]) Abhandl. d. Kgl. Akad. d. Wiss. z. Berlin, 1840, pag. 95.

[7]) Wittstein's Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm., München, 1864, Bd. XIII, pag. 3.

durch eine von der philosophischen Fakultät der Universität München für 1864 gestellte Preisfrage veranlasst wurde.

In demselben Jahre veröffentlichte Rüdorff[1]) seine Versuche über Kältemischungen, bestehend aus Schnee und einfachen Salzen, und 1869 die Abhandlung: Über die durch Auflösen von Salzen zu erzielenden Temperaturerniedrigungen".[2]) In diesen beiden Arbeiten sind die Temperaturen festgestellt worden, die man beim Auflösen von einer Reihe einfacher Salze in Wasser und durch Vermischen einfacher Salze mit Schnee zu erreichen im Stande ist.

Im Jahre 1868 erschienen einige Angaben von Meidinger[3]) in der von ihm herausgegebenen Zeitschrift.

Die letzten Untersuchungen wurden im Laboratorium von Pfaudler angestellt. Er veröffentlichte 1875 eine Arbeit: „Über Kältemischungen im allgemeinen und speciell über jene aus Schnee und Schwefelsäure".[4]) — 1875 erschien auch eine Abhandlung von Tollinger[5]): „Über die beim Lösen des salpetersauren Ammoniaks in Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen und deren Verwertung bei Verwendung dieses Salzes zu Kältemischungen." — 1878 veröffentlichte Hammerl auf Veranlassung von Pfaudler eine Arbeit: „Über die Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee."[6])

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 122. pag. 337.—Ann. d. chem. (4). 3. pag. 496.
[2]) „ „ „ 136. pag. 276. — Ber. d. chem. Ges. 2. pag. 68.
[3]) Badische Gewerbezeitung II. Jahrgang.
[4]) Wien. Ber. 71. II. pag. 509.
[5]) Wien. Ber. 72. II. pag. 535.
[6]) Wien. Ber. 78. II. pag. 59. — Weitere Litteraturangaben finden sich am Schluss der Arbeit.

II.

Über die Kältemischungen, die aus Wasser und einem Salz bestehen, sind wir, wie ich im Vorhergehenden gezeigt habe, genau unterrichtet. Anders steht es dagegen mit den Kältemischungen, die aus zwei, drei und mehr Salzen und Wasser zusammengesetzt sind. Zwar ist die Zahl der in den Lehrbüchern der Chemie und Physik angegebenen Kältemischungen dieser Art durchaus keine geringe, doch zeigt meistens schon die Einfachheit der Zahlen, die das Verhältnis der Mengen von Wasser und Salzen ausdrücken, wie willkürlich diese Zahlen gewählt sind. Bei den meisten dieser Angaben ist nur die Temperaturerniedrigung angegeben. Rüdorff[1]) hat nun gezeigt, dass die Temperaturerniedrigung abhängig ist von der Anfangstemperatur; man kann also nicht sagen, das Salz, resp. Salzgemisch, erniedrigt die Temperatur beim Lösen um x^0, sondern man muss stets die Anfangs- und Endtemperatur angeben.

Es schien mir nun von Interesse zu sein, die Kältemischungen, bestehend aus zwei Salzen und Wasser, einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen und vor allem zu finden, in welchem Verhältnis die zwei Salze unter sich und zu Wasser zu nehmen seien, um beim Lösen das Maximum der mit diesem Salzgemisch zu erzielenden Temperaturerniedrigung zu erhalten.

Es ist klar, dass ein planloses Versuchen und Probieren wegen der unendlich vielen Modifikationen niemals zur Lösung dieser Fragen führen, ausserdem jeder wissenschaftlichen Basis entbehren würde, es muss vielmehr systematisch verfahren werden.

---

[1]) Pag. Ann. Bd. 136. pag. 281.

Der Grund der Temperaturerniedrigung, die beim Auflösen eines Salzes eintritt, ist die Veränderung des Aggregatzustandes des festen Salzes. Die Temperaturerniedrigung wird also im Allgemeinen eine um so grössere sein, je mehr von dem Salzgemisch in einer bestimmten Menge Wasser gelöst wird. Nun ist aber die Löslichkeit eines Salzes bekanntlich keine unbegrenzte, sondern eine von der Natur und der Temperatur abhängige. Es ist also klar, dass man das Verhältnis der Salze unter sich und zu Wasser so wählt, dass die zwei Salze mit Wasser eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Wendet man einen Überschuss an Salz an, so muss dieser unnützer Weise mit abgekühlt werden, und man erhält nicht das Maximum der Wirkung.

Es ist daher erforderlich, die Löslichkeit des Salzgemisches zu bestimmen. Hierdurch wird nun die Zahl der zu wählenden Salzpaare ausserordentlich beschränkt, da sich nach den Untersuchungen von Rüdorff[1]) von sehr vielen Salzpaaren überhaupt keine gesättigte Lösung herstellen lässt, d. h. eine Lösung, die nicht im Stande ist, sowohl von dem einen, als auch von dem anderen Salze bei der betreffenden Sättigungstemperatur noch Mengen aufzunehmen.

Löst man z. B. in einer bestimmten Menge Wasser unter Erwärmen KNO_3 und $NH_4\ NO_3$ auf und lässt diese Lösung auf eine bestimmte Temperatur abkühlen, so dass sich neben der Lösung sowohl etwas KNO_3 als auch $NH_4\ NO_3$ in fester Form ausgeschieden hat, so sollte man diese Lösung für eine gesättigte halten. Dem ist jedoch nicht so, da die Lösung abhängig ist von der Menge der ausgeschiedenen Salze. Setzt man zu dieser Lösung mehr festes KNO_3, so

[1]) Pagg. Ann. Bd. 148. pg. 460.

wird ein Teil davon in Lösung gehen und dafür einen Teil gelöst gewesenen NH_4NO_3 ausscheiden; wird anderseits mehr NH_4NO_3 hinzugesetzt, so löst sich auch hiervon ein Teil auf und scheidet dadurch eine Menge KNO_3 aus. Es findet also eine gegenseitige Verdrängung statt. Trotzdem die Lösung anfangs so beschaffen war, dass sich daneben sowohl KNO_3, als auch NH_4NO_3 ausgeschieden hatte, änderte sich ihre Beschaffenheit durch Vermehrung der sich ausgeschiedenen Salze, ein Verhalten, das erkennen lässt, dass man es hier nicht mit einer gesättigten Lösung zu thun haben kann.

Da sich nun von diesen Salzpaaren keine gesättigte Lösung herstellen lässt, die Löslichkeitsbestimmung also unmöglich ist, so konnten solche Salzpaare meinen Untersuchungen nicht unterzogen werden, trotzdem auch manche dieser Salzgemische beim Lösen in Wasser Temperaturerniedrigungen geben, die sie für Kältemischungen wohl geeignet erscheinen lassen.

Anderseits giebt es Salzpaare, deren Löslichkeit bestimmt werden kann, die sich aber deshalb nicht zu Kältemischungen eignen, weil sie beim Lösen eine zu geringe Temperaturerniedrigung geben.

Von den zu Kältemischungen tauglichen Salzpaaren suchte ich mir die wohlfeilsten aus, da Salze, wie z. B. Kaliumjodid, des Preises halber, wohl kaum zu Kältemischungen genommen werden würden.

Bei meinen Versuchen sind ausschliesslich Salze, die ohne Krystallwasser krystallisieren, zur Verwendung gekommen.

Es ist ersichtlich, dass die Wahl der Salzpaare sehr beschränkt wird durch die drei Bedingungen, die wir vor allem sowohl an die einzelnen Salze, als auch an das Salzgemisch stellen:

a) die Salze müssen ohne Krystallwasser krystallisieren,
b) es muss sich vom Gemisch die Löslichkeit bestimmen lassen, und
c) das Salzgemisch muss sich mit möglichst grosser Temperaturerniedrigung in Wasser lösen.

Die Bedingung a ergiebt sich ohne weiteres aus der Kenntnis der Salze, und die Bedingung b kann experimentell gefunden werden. Anders steht es mit der letzten Bedingung: das Salzgemisch muss sich mit möglichst grosser Temperaturerniedrigung in Wasser lösen. Die Untersuchung dieser Vorbedingung hat ihre Schwierigkeit darin, dass die Temperaturerniedrigung von dem Verhältnis, in welchem Wasser und die zwei Salze genommen werden, abhängig ist und daher anscheinend erst nach der Lösung unserer Gesamtaufgabe, in welchem Verhältnis Wasser und zwei Salze das Maximum von Temperaturerniedrigung geben, beantwortet werden kann.

Es lässt sich jedoch ein Mittel finden, im voraus mit einiger Sicherheit auf die Temperaturerniedrigung beim Lösen des Salzgemisches in Wasser zu schliessen und zwar ohne Kenntnis der Löslichkeit des Salzgemisches, sondern nur mit der der Temperaturerniedrigung, die beim Lösen der einzelnen Salze in Wasser eintritt und die von Rüdorff[1]) genau festgestellt worden ist.

Stellt man sich nämlich von einem Salz eine gesättigte Lösung her und bringt dann in diese Lösung ein anderes festes Salz hinein, so kann das feste Salz sich vollständig indifferent zu der Lösung verhalten. In diesem Fall würde, vorausgesetzt natürlich, dass Lösung und Salz dieselbe Temperatur besässen, keine Temperaturänderung stattfinden. Es kann sich aber auch das

[1]) Pogg. Ann. Bd. 136. pag. 278.

hinzugefügte Salz in der Lösung des anderen Salzes lösen. Dadurch könnte sich ein Teil des gelöst gewesenen Salzes wieder ausscheiden. Durch das Lösen des festen Salzes wird Temperaturerniedrigung, durch das Ausscheiden des in Lösung gewesenen Salzes wird Temperaturerhöhung bewirkt. Das Thermometer wird also um die Differenz der beiden Grössen entweder sinken oder steigen. Beobachtet man das Verhalten des Thermometers beim Zusetzen des einen Salzes a zu der Lösung des Salzes b und umgekehrt, so hat man in diesen Versuchen ein Mittel, einen Schluss auf die Brauchbarkeit dieses Salzpaares zur Kältemischung zu ziehen. Angenommen, das hinzugefügte Salz a bewirkt in der Lösung des Salzes b eine bedeutende Temperaturerniedrigung, so ist daraus zu schliessen, dass sich viel vom Salz a gelöst hat, ohne verhältnismässig grosse Mengen des Salzes b dadurch auszuscheiden. Löst sich nun ausserdem Salz a und b allein in Wasser mit grosser Temperaturerniedrigung, so wäre das Salzgemisch als Kältemischung günstig.

Es wäre auch der Fall denkbar, dass die Menge des ausgeschiedenen Salzes b grösser ist, als die des in Lösung gegangenen Salzes a, die kleine Menge vom Salz a löst sich aber mit einer grösseren Temperaturerniedrigung, als die Temperaturerhöhung durch Ausscheidung der grösseren Menge des Salzes b beträgt; das Thermometer wird also sinken. Ebenso müsste bei einem günstigen Gemisch das Auflösen des festen Salzes b in der Lösung des Salzes a mit möglichst grosser Temperaturerniedrigung stattfinden.

Dieses Verhalten zeigt uns aber nur an, ob das Gemisch der beiden Salze für unsere Zwecke günstiger oder ungünstiger ist, als die einzelnen Salze selbst, ohne uns von der absoluten Brauchbarkeit des Gemisches zu unterrichten; wollen wir diese bestimmen, so müssen

wir natürlich auch die Brauchbarkeit der einzelnen Salze allein mit in Rücksicht ziehen, d. h. die Temperaturerniedrigung, die beim Lösen der einzelnen Salze eintritt. Ein Beispiel dürfte das Gesagte am besten zeigen. Wir stellen uns von $NaNO_3$ eine gesättigte Lösung her. Beim Lösen tritt natürlich Temperaturerniedrigung ein. Hätten wir das günstigste Verhältnis zwischen Salz und Wasser genommen, so würden wir nach Rüdorff[1]) eine Temperaturerniedrigung von 18,5° erhalten haben. In unserem Fall haben wir nicht eine bei der erzielten niedrigen Temperatur gesättigte Lösung hergestellt, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur, wir haben also auch nicht das günstigste Verhältnis zwischen Salz und Wasser, sondern einen Überschuss an Salz. Man erhält also nicht das Maximum von Temperaturerniedrigung, indes schadet, wie später gezeigt werden wird, ein Salzüberschuss wenig. Zu der gesättigten Lösung von $NaNO_3$ setzen wir so lange festes $AmNO_3$ hinzu, als noch das Thermometer sinkt. Im ganzen ist die Temperatur dabei um 17,5° gesunken. Wir erhalten jetzt eine Lösung von $NaNO_3$ und NH_4NO_3. Würden wir die angewandte Menge $NaNO_3$ plus der verbrauchten Menge NH_4NO_3 zusammen in Wasser lösen, so kann man annehmen, dass eine Temperaturerniedrigung von $18{,}5 + 17{,}5 = 36{,}0°$ erhalten werden würde.

Ganz analog verfahren wir umgekehrt. Wir stellen uns eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte $AmNO_3$ Lösung her und bringen dann in diese festes $NaNO_3$. Nach Rüdorff erniedrigt $AmNO_3$ allein die Temperatur um 27,2°. Durch das Hinzufügen von $NaNO_3$ ist die Temperatur um 3,0° gesunken. Die angewandten Mengen beider Salze würden also eine Temperaturerniedrigung von $27{,}2 + 3{,}0 = 30{,}2°$ hervor-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 136, pag. 278.

bringen. Ein Salzgemisch wird also um so günstiger sein, je grösser die durch vorstehenden Versuch gefundenen Zahlen, in unserem Fall 36,0 und 30,2, sind. Um die Grösse dieser beiden Zahlen besser übersehen zu können, wurde das Mittel von beiden genommen, also $\frac{36{,}0 + 30{,}2}{2} = 33{,}1$.

Diese Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Es wurde eine gesättigte Lösung hergestellt, indem man das betreffende Salz unter Erwärmen in der zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser löste und diese Lösung in ein Zimmer stellte, das wenig Temperaturschwankungen unterworfen war. Neben diese Lösung wurde das andere Salz in fein gepulverter Form hingestellt. Nachdem Lösung und Salz die Temperatur des Zimmers angenommen hatten, wurden 50 ccm der Lösung herausgenommen und das Salz hinzugethan, bis das Thermometer das Maximum erreicht hatte. Eigentlich hätte man von ein und derselben Temperatur ausgehen müssen, da sich bei höherer Temperatur mehr von dem hinzugefügten Salz auflöst als bei niedriger, das Thermometer also auch mehr oder weniger steigen oder sinken müsste, doch kann man bei Zimmertemperaturen diesen Fehler vernachlässigen, um so mehr, da es sich bei diesen Versuchen nur darum handelt, Zahlen zu erhalten, die ungefähr ein relatives Mass für die Brauchbarkeit eines Salzgemisches zur Kältemischung repräsentieren sollen.

Es wird später sich zeigen, dass diese Versuche zu ausserordentlich günstigen Resultaten geführt haben. Im Folgenden seien die diesbezüglichen Versuche angegeben:

Natriumchlorid-Lösung, dazu:

K Cl,	Temp. von	+ 13,0	auf	+ 9,1	=	− 3,9;
Am Cl,	„ „	+ 15.0	„	+ 7,2	=	− 7,8;

$NaNO_3$,	Temp.	von	+	13,0	auf	+	5,0	= — 8,0;
KNO_3,	„	„	+	13,0	„	+	3,6	= — 9,4;
$AmNO_3$,	„	„	+	13,0	„	—	9,6	= — 22,6;
Am_2SO_4,	„	„	+	13,0	„	+	14,7	= — 1,7;
KCNS,	„	„	+	15,0	„	—	5,4	= — 20,4;
Am CNS,	„	„	+	15,0	„	—	8,6	= — 23,6;

Kaliumchlorid-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	13,5	auf	+	19,0	= + 5,5;
Am Cl,	„	„	+	15,2	„	+	7,4	= — 7,8;
$NaNO_3$,	„	„	+	15,0	„	+	8,7	= — 6,3;
KNO_3,	„	„	+	13,0	„	+	8,0	= — 5,0;
$AmNO_3$,	„	„	+	15,0	„	—	6,0	= — 21,0;
Am_2SO_4,	„	„	+	13,7	„	+	14,1	= + 0,4;
K CNS,	„	„	+	13,5	„	—	9,5	= — 23,0;
Am CNS,	„	„	+	13,8	„	—	13,2	= — 27,0;

Salmiak-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	15,5	auf	+	21,4	= + 5,9;
K Cl,	„	„	+	15,5	„	+	13,3	= — 2,2;
$NaNO_3$,	„	„	+	16,1	„	+	4,6	= — 11,5;
KNO_3,	„	„	+	16,2	„	+	6,2	= — 10,0;
$AmNO_3$,	„	„	+	10,6	„	—	5,9	= — 16,5;
Am_2SO_4,	„	„	+	10,6	„	—	0,6	= — 11,2;
K CNS,	„	„	+	10,6	„	—	5,5	= — 16,1;
Am CNS,	„	„	+	10,6	„	+	8,3	= — 18,9;

Natronsalpeter-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	11,0	auf	+	15,4	= + 4,4;
K Cl,	„	„	+	11,0	„	+	12,7	= + 1,7;
Am Cl,	„	„	+	16,2	„	+	6,1	= — 10,1;
KNO_3,	„	„	+	16,3	„	+	9,2	= — 7,1;
$AmNO_3$,	„	„	+	12,0	„	—	5,5	= — 17,5;
Am_2SO_4,	„	„	+	11,0	„	+	15,4	= + 4,4;
K CNS,	„	„	+	13,5	„	+	7,0	= — 6,5;
Am CNS,	„	„	+	16,3	„	—	4,2	= — 20,5;

Kalisalpeter-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	11,5	auf	+	12,2	= + 0,7;
K Cl,	„	„	+	11,5	„	+	6,0	= — 5,5;
Am Cl,	„	„	+	11,5	„	—	3,4	= — 14,9;
Na NO_3,	„	„	+	11,5	„	+	0,5	= — 11,0;
Am NO_3,	„	„	+	11,5	„	—	10,0	= — 21,5;
$Am_2 SO_4$,	„	„	+	12,2	„	+	11,1	= — 1,1;
K CNS,	„	„	+	11,5	„	—	6,6	= — 18,1;
Am CNS,	„	„	+	11,5	„	—	13,7	= — 25,2.

Ammoniumnitrat-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	16,2	auf	+	21,2	= + 5,0;
K Cl,	„	„	+	16,2	„	+	17,4	= + 1,2;
Am Cl,	„	„	+	14,9	„	+	13,2	= — 1,7;
Na NO_3,	„	„	+	15,0	„	+	12,0	= — 3,0;
K NO_3,	„	„	+	14,9	„	+	13,4	= — 1,5;
$Am_2 SO_4$,	„	„	+	14,9	„	+	18,7	= + 3,8;
K CNS,	„	„	+	15,0	„	+	22,0	= + 7,0;
Am CNS,	„	„	+	15,0	„	+	2,2	= — 12,8.

Ammoniumsulfat-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	18,8	auf	+	25,5	= + 6,7;
K Cl,	„	„	+	18,5	„	+	10,5	= — 8,0;
Am Cl,	„	„	+	18,5	„	+	10,1	= — 8,4;
Na NO_3,	„	„	+	18,5	„	+	11,1	= — 7,4;
K NO_3,	„	„	+	18,1	„	+	5,6	= — 12,5;
Am NO_3,	„	„	+	18,5	„	+	1,1	= — 17,4;
K Rh,	„	„	+	18,5	„	—	7,0	= — 25,5;
Am Rh,	„	„	+	18,9	„	—	5,0	= — 23,9.

Rhodankalium-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	13,0	auf	+	15,7	= + 2,7;
K Cl,	„	„	+	13,0	„	+	12,7	= — 0,3;
Am Cl	„	„	+	13,0	„	+	12,0	= — 1,0;
Na NO_3	„	„	+	13,0	„	+	16,9	= + 3,9;
K NO_3,	„	„	+	13,0	„	+	9,2	= — 3,8;

Am NO_3,	Temp.	von	+	13,0	auf	+	13,5	= + 0,5;
Am_2SO_4,	„	„	+	13,3	„	+	13,8	= + 0,5;
Am Rh,	„	„	+	13,4	„	+	6,6	= — 6,8.

Rhodanammonium-Lösung, dazu:

Na Cl,	Temp.	von	+	13,6	auf	+	15,2	= + 1,6;
K Cl,	„	„	+	13,6	„	+	8,5	= — 5,1;
Am Cl,	„	„	+	13,6	„	+	11,4	= — 2,2;
Na NO_3,	„	„	+	17,1	„	+	9,5	= — 7,6;
K NO_3,	„	„	+	17,1	„	+	8,5	= — 8,6;
Am NO_3,	„	„	+	13,6	„	+	3,2	= — 10,4;
Am_2SO_4,	„	„	+	15,5	„	+	15,0	= — 0,5;
K Rh,	„	„	+	16,2	„	+	9,6	= — 6,6.

Die Temperaturerniedrigungen, resp. -Erhöhungen, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Gesätt. Lös. von	Na Cl	K Cl	Am Cl	$NaNO_3$	KNO_3	$AmNO_3$	Am_2SO_4	K Rh	Am Rh
Na Cl	—	—3,9	— 7,8	— 8,0	— 9,4	—22,6	+ 1,7	—20,4	—23,6
K Cl	+5,5	—	— 7,8	— 6,3	— 5,0	—21,0	+ 0,4	—23,0	—27,0
Am Cl	+5,9	—2,2	—	—11,5	—10,0	—16,5	+ 1,7	—16,1	—18,9
Na NO_3	+4,4	+ 1,7	—10,1	—	—	7,1	—17,5	+ 4,4	— 6,5	—18,0
K NO_3	+0,7	—5,5	—14,9	—11,0	—	—	3,1	—1.1	—23,1	—25,2
Am NO_3	+5,0	+ 1,2	— 1,7	— 3,0	— 1,5	—	+ 3,8	+ 7,0	—12,8
Am_2SO_4	+6.7	—8,0	— 8,4	— 7,4	—12,5	—17,4	—	—25,5	—23,9
K Rh	+2,7	—0,3	— 1,0	+ 3,9	— 8,8	+ 0,5	+ 0,5	—	— 6,8
Am Rh	+1,6	—5,1	— 2,2	— 7.6	— 8,6	—10,4	—0,5	— 6,6	—

Die Berechnung der Zahl, die wir als relatives Mass für die Brauchbarkeit der Salzgemische angenommen haben, ist wie folgt (die Temperaturerniedrigungen, die beim Auflösen der einzelnen Salze in Wasser eintreten, sind Rüdorff's Tabelle[1] entlehnt):

[1]) Pogg. Ann. Bd. 136, pag. 276.

NaCl allein	—2,5	K Cl allein	—12,6
Dazu K Cl	—3,9	Dazu Na Cl	+5,5
	—6,4		—7,1

$$\begin{array}{r} -6{,}4 \\ -7{,}1 \\ \hline -13{,}5 \end{array} \qquad \frac{-13{,}5}{2} = -6{,}8 \text{ Na Cl, K Cl}$$

Na Cl allein	—2,5	Am Cl	—18,4
Dazu Am Cl	—7,8	Dazu Na Cl	+5,9
	—10,3		—12,5

$$\begin{array}{r} -10{,}3 \\ -12{,}5 \\ \hline -22{,}8 \end{array} \qquad \frac{-22{,}8}{2} = -11{,}4 \text{ Na Cl, Am Cl}$$

etc.

Die so erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle geordnet:

NaCl	K Cl	Am Cl	$NaNO_3$	KNO_3	$AmNO_3$	Am_2SO_4	KRh	AmRh	
—	—6,8	— 11,4	—12,3	—21,4	—23,6	— 0,3	—27,3	—27,8	Na Cl
—	—	—20,5	—17,8	—16,6	—29,8	—13,3	—35,2	—37,9	K Cl
—	—	—	—29,2	—26,7	—31,9	—15,7	—35,0	—35,3	Am Cl
—	—	—	—	—23,4	—33,1	—14,0	—27,8	—37,6	$NaNO_3$
—	—	—	—	—	—21,0	—15,1	—38,8	—37,6	KNO_3
—	—	—	—	—	—	—23,6	—27,1	—40,8	$AmNO_3$
—	—	—	—	—	—	—	—32,9	—31,0	Am_2SO_4
—	—	—	—	—	—	—	—	—39,5	K Rh
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Am Rh

Stellen wir die Gemische nach der Grösse der erhaltenen Zahlen, also nach ihrer Brauchbarkeit auf, so bekommen wir folgende Reihenfolge:

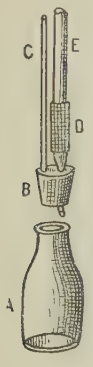
40,8 $AmNO_3$, AmRh.	37,6 $NaNO_3$, AmRh.
39,5 KRh, AmRh.	35,3 AmCl, AmRh.
38,8 KNO_3, KRh.	35.2 KCl, KRh,
37,9 KCl, AmRh.	35,0 AmCl, KRh.
37,6 KNO_3, AmRh.	33,1 $NaNO_3$, $AmNO_3$,

32,9 Am_2SO_4, KRh.	21,4 NaCl, KNO_3.
31,9 AmCl, $AmNO_3$.	21,0 KNO_3, Am_2SO_4.
31,0 Am_2SO_4, AmRh.	20,5 KCl, AmCl.
29,8 KCl, $AmNO_3$.	17,8 KCl, $NaNO_3$.
29,2 AmCl, $NaNO_3$.	16,6 KCl, KNO_3.
27,8 NaCl, AmRh.	15,7 AmCl, Am_2SO_4.
27,8 $NaNO_3$, AmRh.	15,1 KNO_3, Am_2SO_4.
27,3 NaCl, KRh.	14,0 $NaNO_3$, Am_2SO_4.
27,1 $AmNO_3$, KRh.	13,3 KCl, Am_2SO_4.
26,7 AmCl, KNO_3.	12,3 NaCl, $NaNO_3$.
23,6 $AmNO_3$, Am_2SO_4.	11,4 NaCl, AmCl.
23,6 NaCl, Am_2SO_4.	6,8 NaCl, KCl.
23,4 $NaNO_3$, KNO^3.	0,3 NaCl, Am_2SO_4.

Wir haben an die Salzgemische zur Kältemischung drei Bedingungen gestellt, von denen die dritte lautete: Das Salzgemisch soll sich mit möglichst grosser Temperaturerniedrigung in Wasser lösen. Nachdem wir uns durch die angestellten Versuche darüber unterrichtet haben, gehen wir zu der anderen Bedingung über: Es muss sich vom Salzgemisch die Löslichkeit bestimmen lassen.

Wie bereits erwähnt, hat Rüdorff gezeigt, dass sich von manchen Salzgemischen überhaupt keine gesättigte Lösung herstellen lässt. Natürlich wurden solche Salzgemische von meinen Untersuchungen ausgeschlossen. Die Löslichkeit der Salzgemische wurde in folgender Weise bestimmt: Das Gemisch wurde unter Erwärmen in einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösung in drei Teile geteilt. Davon wurde ein Teil zurückgestellt, der zweite wurde mit etwa 3—5 gr des einen Salzes versetzt und der dritte Teil etwa mit ebensoviel des anderen Salzes. Alle drei Lösungen wurden nochmals erwärmt und dann auf ein Drahtnetz in ein nach Norden gelegenes Zimmer gestellt, das wenig Temperaturschwankungen unterworfen war.

Ebenso kamen Stöpselflaschen, Trichter und Faltenfilter in dasselbe Zimmer. Am nächsten Morgen, zu welcher Tageszeit die Temperatur des Raumes ein Minimum zeigte, wurde in jede Lösung ein Körnchen der angewandten, sowie der möglicherweise durch Umsetzung sich gebildeten Salze geworfen, umgeschüttelt und 20 Minuten stehen gelassen. Nachdem die Temperatur der Lösungen, die mit der des Zimmers übereinstimmte, notiert war, wurden die Lösungen von den sich ausgeschiedenen Salzen durch die unbenetzten Faltenfilter in die Stöpselflaschen filtriert und analysiert. Die Lösungen mussten, falls sie gesättigt waren, übereinstimmen. Auf diese Weise konnte man sich überzeugen, ob sich vom Gemisch überhaupt eine gesättigte Lösung herstellen lässt, ob es also zu unseren Zwecken verwandt werden kann. Es ist dann, wie beschrieben, die Löslichkeit bei Zimmertemperaturen bestimmt worden.



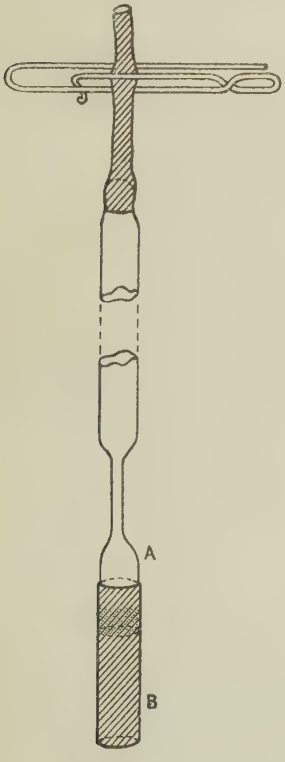
Bei höheren Temperaturen wurde die Löslichkeitsbestimmung mittelst eines von Rüdorff konstruirten Apparats[1]) vorgenommen, von welchem ich anbei eine Zeichnung gebe. Das kleine, bis zur Halsmündung 4 cm hohe und am Boden 2 cm breite Gläschen A, welches durch eingeschliffenen Stöpsel zu verschliessen ist, hat einen doppelt durchbohrten Kork B, durch dessen eine Durchbohrung ein beiderseits offenes, enges Glasrohr C, durch die andere ein enges Glasrohr geht, welches oberhalb des Korkens etwas erweitert ist. Über diese Erweiterung ist ein Läppchen von Battist gezogen, das durch ein übergestreiftes Gummirohr D festgehalten wird. Der Batist dient als Filter. Der obere Teil des Gummirohrs ist durch einen Glasstab E verschlossen, welcher in dem Gummirohr leicht beweglich ist.

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1890, Heft 21.

Von dem zu untersuchenden Salze wird bei höherer Temperatur eine gesättigte Lösung in einem weiten Reagenzglase hergestellt. Dieses Reagenzglas taucht man sodann in ein Becherglas mit warmem Wasser, welches in einem Sandbade steht und durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Die Salzlösung kühlt sich bald auf die Temperatur des Wasserbades ab. Stimmt die Temperatur des Bades mit der der Lösung überein, so hält sich die Temperatur der Lösung hinreichend lange constant. Sodann wird die Lösung mit dem oben beschriebenen Apparat durch Auf- und Abbewegen einige Minuten lang umgerührt und sodann der Glasstab für einen Moment aus dem Gummischlauch gezogen. Sofort fliessen einige Tropfen der Lösung, von den ausgeschiedenen Salzteilchen befreit, in das Gläschen. Das Gummirohr wird wieder durch den Glasstab geschlossen, der Apparat aus der Lösung genommen, durch Eintauchen in Wasser von der anhaftenden Lösung befreit, der Korken entfernt und durch den eingeschliffenen Glasstöpsel ersetzt. Die Temperatur der Lösung wird durch ein mit dem Apparat eingetauchtes Thermometer genau bestimmt.

Die Löslichkeit der Salzgemische bei niedriger Temperatur wurde folgendermassen bestimmt. Zunächst stellte ich mir eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung her, goss diese in weite Reagenzgläser und kühlte sie dann ab, indem ich die Gläser in eine Kältemischung brachte. Die Kältemischung bestand gewöhnlich aus Rhodankalium und Schnee. In Ermangelung des letzteren wurde Eis in einer Trommelreibmaschine, wie man sie jetzt zu Küchenzwecken braucht, fein zerrieben. Da es bei den Kältemischungen aus Salz und Eis darauf ankommt, dass das Eis möglichst fein zerteilt und trocken angewandt wird, liess ich durch die Maschine anfangs Eis und Kochsalz gehen. Es resultierte ein Gemisch, das natürlich teilweise geschmolzen

war. Dadurch wurden die Teile der Maschine weit unter 0° abgekühlt. Wurde jetzt reines Eis gerieben, so erhielt man ein feinkörniges, trockenes Eis, das mit Rhodankalium gemischt eine ausgezeichnete Kältemischung ergab. Die Temperatur der Mischung wurde durch Hinzufügen von Wasser so reguliert, dass sie nur wenige Grade unter der Temperatur, bei welcher die Löslichkeit bestimmt werden sollte, lag.



Der Filtrierapparat besteht in einer an einer Stelle ausgezogenen Glasröhre A von etwa 7 mm Durchmesser. Über das untere Ende ist ein Battistläppchen umgestülpt, welches durch ein etwa 4 cm langes, starkes Gummirohr B festgehalten wird. Am oberen Ende der Glasröhre befindet sich ein Gummischlauch mit gut schliessender Klemme.

Diese Apparate werden in die Lösungen, welche sich, wie bereits erwähnt, in weiten Reagenzgläsern befinden, gesteckt und mit abgekühlt. Das Einsetzen der Röhre in die Lösung muss in der Weise geschehen, dass die Klemme oben geschlossen ist; dadurch wird die Lösung während des Eintauchens der Röhre nicht in den unteren Teil derselben emporsteigen können.

Haben die Lösungen in den Reagenzgläsern fast die Temperatur der Kältemischung angenommen, so wurden sie durch Herausnehmen und Einsenken in die

Kältemischung etwa 5 Minuten auf der betreffenden Temperatur erhalten. Während dieser Operation wurde ab und zu etwas von den betreffenden Salzen hineingeworfen, um Übersättigung zu vermeiden. Dann wird filtriert, indem man den oberen Quetschhahn öffnet und am Gummischlauch saugt. Ist die Flüssigkeit in die Röhre gestiegen, so wird die Klemme oben geschlossen, der Apparat herausgenommen und an der verjüngten Stelle abgebrochen. Die filtrierte Flüssigkeit kann man nun entweder in der Röhre aufbewahren, indem man an die abgebrochene Stelle ein Stück Wachs drückt, um so jede Verdunstung der Lösung zu vermeiden, oder man lässt sie in ein kleines, verschliessbares Gläschen fliessen. Natürlich braucht man für jede Filtration eine neue Röhre. Die Methode hat aber den grossen Vorzug, dass sich mit derselben Lösungen, die durch starke Abkühlung so viel Salz ausgeschieden haben, dass das Ganze eine breiartige Beschaffenheit zeigt, vollständig filtrieren lassen.

Es kamen also bei den verschiedenen Temperaturen drei Filtriermethoden zur Anwendung, die wir der Kürze halber mit:

1) Filtrieren mit Trichter,

2) Filtrieren mit Fläschchen und

3) Filtrieren mit Rohr

bezeichnen wollen.

Um nun zu sehen, ob diese 3 Methoden richtige, übereinstimmende Resultate liefern, wiederholte ich einige Bestimmungen mit Salzen, deren Löslichkeiten bereits genau bekannt sind. Zuerst ermittelte ich die Löslichkeit des Rhodankaliums bei + 18,5° und zwar nach der ersten und zweiten Methode. Die erste Methode ergab, dass 100 Teile Wasser bei dieser Temperatur 214,1 Rhodankalium lösen, während ich nach der zweiten Methode

214,9 fand. Die Bestimmungen von Rüdorff[1]) ergeben 213,5. Die Differenz lässt sich dadurch erklären, dass die Analyse der Lösungen auf massanalytischem Wege ausgeführt wurde und zu keinen übereinstimmenderen Zahlen führen braucht, denn angenommen, man habe 1 gr der Lösung abgewogen, auf 100 ccm verdünnt und 10 ccm davon der Analyse unterworfen, wobei dann 14,05 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung verbraucht wurden, so ist es klar, dass man, da nur auf 1 Tropfen genau titriert werden kann, 1 Tropfen aber $^1/_{20} = 0{,}05$ ccm entspricht, auch 14,05 $+ 0{,}05$ hätte anwenden können. 1 ccm der $^1/_{10}$-Silberlösung entspricht 0,0097 Rhodankalium. Wir würden in einem Falle $14{,}05 \times 0{,}0097 = 0{,}681425$, im andern Falle $14{,}1 \times 0{,}0097 = 0{,}68385$ Rhodankalium z. B. bekommen, welches also in 1 gr Lösung enthalten ist. Daraus ergiebt sich, dass 100 H_2O im ersten Fall 213,9, im zweiten aber 216,3 Rhodankalium lösen. Man sieht, dass die geringe Differenz, die bei Anwendung der beiden Filtriermethoden erhalten wird, nicht an einem fehlerhaften Filtrieren zu liegen braucht.

Die dritte Methode wandte ich an, um die Löslichkeit des Ammoniumnitrats bei $-16{,}5^0$ zu bestimmen. Ich fand, dass 100 H_2O bei dieser Temperatur 77,4 NH_4NO_3 lösen. Aus den Untersuchungen von Tollingen[2]) ergiebt sich 77,8.

Nachdem ich mich von der Brauchbarkeit der Filtriermethoden überzeugt hatte, bestimmte ich die Löslichkeit der Salzgemische, die ich zu Kältemischungen anwenden wollte. Ich werde die Gemische der Reihe nach besprechen, indem ich mit der von den Physikern am meisten gebräuchlichen Kältemischung NH_4Cl, KNO_3 beginne.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 136 pag. 284.

[2]) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akadem. d. Wissensch. Wien, Bd. LXXII. pg. 560.

III.

Salmiak, Kalisalpeter: Dieses Gemisch wurde bereits von Walker in seiner erwähnten Schrift[1]) als Kältemischung empfohlen. Er brachte durch Auflösen von 1,5 Teilen NH_4Cl und 1,5 Teilen KNO_3 in 4 Teilen Wasser das Thermometer von $+10$ auf -10, d. h. um 20^0 herunter. Später fand er[2]), dass beim Auflösen von 5 Teilen eines Gemisches aus gleichen Teilen NH_4Cl und KNO_3 in 8 Teilen H_2O eine Temperaturerniedrigung von $+10$ auf $-11{,}7$, also um $21{,}7^0$, bewirkt wird.

Hanamann[3]) erhielt durch Auflösen von 3 Teilen NH_4Cl und 3 Teilen KNO_3 in 6 Teilen Wasser eine Temperaturerniedrigung von $+17{,}0$ auf $-3{,}5$, also von $20{,}5^0$. Meidinger[4]) erreichte endlich durch $3NH_4Cl$, $2\,KNO_3$, $10\,H_2O$ eine Temperaturabnahme von $26{,}2^0$ und zwar die herrschende Zimmertemperatur als Anfangstemperatur gerechnet.

Ich fand bei der Untersuchung der Löslichkeit dieses Gemisches, dass 100 Teile H_2O lösen bei:

$+20^0$	41,3	NH_4Cl	$+$ 42,2	KNO_3	$=$ 83,5	Salz,
$+10$	37,1	„	29,3	„	66,4	„ ,
0	32,4	„	22,1	„	54,5	„ ,
-17,	26,5	„	14,0	„	40,5	„ .

Rüdorff[5]) fand bei

$+14{,}8^0$ 38,8 NH_4Cl $+$ 34,2 KNO_3 $=$ 73,0 Salz;

Karsten[6]) fand bei

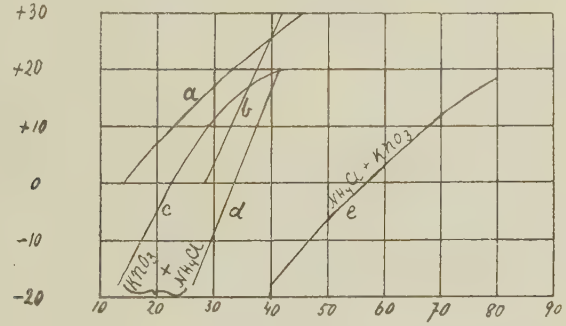
$+18{,}5^0$ 39,8 NH_4Cl $+$ 38,6 KNO_3 $=$ 78,4 Salz.

Die Analyse der abfiltrierten Flüssigkeiten beschränkte sich auf die Bestimmung des Cl und K. Die übrigen Bestandteile wurden nicht bestimmt, da Rüdorff[7]) ge-

[1]) Gren's Journ. d. Phys. Bd. I. pag. 424.
[2]) „ „ „ „ II. „ 370.
[3]) Wittstein's Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm. 1864, pag. 3.
[4]) Badische Gewerbezeitung 1868, pag. 98.
[5]) Pogg Ann. C × L VIII pag. 560.
[6]) Philosophie der Chemie, Berlin, 1843.
[7]) Pogg. Ann. C XLVIII pg. 560.

sättigte Lösungen dieses Gemisches untersuchte und Chlor und Ammon in dem Verhältnis fand, in welchem sie Chlorammon bilden. Es ist also anzunehmen, dass die zur Lösung angewandten Salze NH_4Cl und KNO_3 auch in der Lösung als solche vorhanden sind.

Fig. I.



Auf Tafel I stellt Kurve c und d die Löslichkeit des NH_4Cl und KNO_3 im Gemisch, Kurve e die Summe beider Salze dar. Auch ist die Löslichkeit des NH_4Cl[1]) durch Curve b und die Löslichkeit des KNO_3[2]) allein in Wasser durch Kurve a graphisch aufgezeichnet.[3])

Auf Tafel II ist die Sättigungskurve e nochmals gezeichnet, nur im anderen Verhältnis, so dass die Temperaturintervallen grösser sind.

Wenn wir von einer bestimmten Menge, z. B. 50 gr des Gemisches sprechen, so verstehen wir darunter die Summe beider Salze in dem Verhältnis, wie sie zusammen mit Wasser eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung, die 50 gr beider Salze enthält, bilden. Wollen wir also wissen, wie viel von jedem Salz in diesen 50 gr des Gemisches

[1]) Allard, Compt. rend. 59, pg. 500.

[2]) By dragen tod de geschiedenes von het scheikundig gebonden water dor. G. J. Mulder, Rotterdam 1864.

[3]) Die graphischen Darstellungen wurden auf Millimeterpapier ausgeführt. Für den Druck konnte jedoch nur die Decimeter- resp. ½ Decimetereintcilung zu Grunde gelegt werden.

vorhanden ist, so sehen wir auf der Tafel I Kurve e, dass 50 gr des Gemisches eine bei — 5,0° gesättigte Lösung ergiebt. Bei — 5,0° besteht aber, wie Kurve c und d zeigt, die gesättigte Lösung aus 19,5 KNO_3 und 30,5 NH_4Cl.

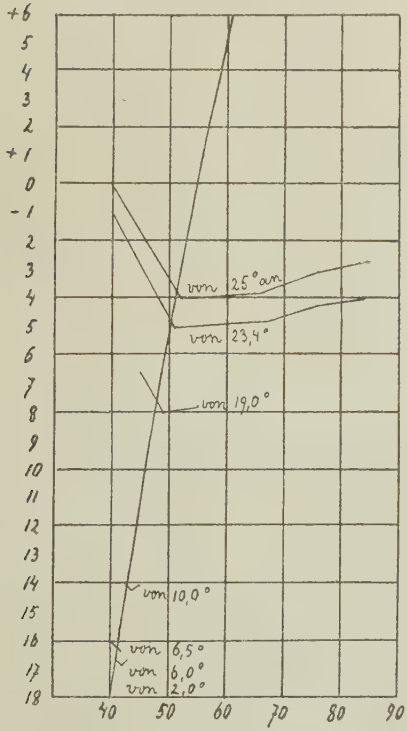
Da die Temperaturerniedrigung wesentlich von der mehr oder minder feinen Verteilung der Salze abhängig ist, so stellte ich mir von Anfang an eine grössere Portion gleichmässig gepulverten NH_4Cl und KNO_3 her.

Es soll nun untersucht werden, wie stark die Abkühlung ist, wenn man die verschiedenen Mengen des Gemisches (in den oben definierten Verhältnissen) in Wasser löst und zwar vorläufig von ein und derselben Anfangstemperatur ausgehend. Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass ich die bestimmten Mengen des Gemisches abwog, gut mischte und in ein dünnwandiges Becherglas brachte, welches durch einen schlechten Wärmeleiter wie Baumwolle gegen den Einfluss der umgebenden Luft geschützt in einem anderen grösseren Becherglase stand. Das abgemessene Volumen Wasser wurde ebenfalls in ein Becherglas gebracht und dieses neben das Salz gestellt. Nachdem sowohl das Salzgemisch als auch das Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen hatte, wurde das Wasser unter Umrühren mit dem Thermometer zu dem Salz gegossen. Nach etwa einer halben Minute war das Minimum der Temperatur erreicht. Bei den Versuchen mit diesem Salzgemisch wurden immer 300 ccm H_2O mit den entsprechenden Mengen Salzen genommen. Nahm man nur 100 Wasser, so war die Temperaturerniedrigung etwas geringer. Bei Anwendung von 500 Wasser erhielt ich dieselben Temperaturen wie bei 300. Wie bereits erwähnt, stellte ich zuerst Versuche mit den verschiedenen Mengen des Gemisches an, und zwar ging ich von der Temperatur + 25° aus.

Bei Anwendung von 120 gr des Gemisches und 300 H_2O, also beim Verhältnis:

40 Gemisch mit 100 H_2O ging die Temp. bis 0^0,
bei 45 „ „ „ „ „ „ „ — 1,6,
„ 52 „ „ „ „ „ „ „ — 4.0,
„ 55 „ „ „ „ „ „ „ — 3,9,
„ 66 „ „ „ „ „ „ „ — 3,8,
„ 76 „ „ „ „ „ „ „ — 3.0,
„ 84 „ „ „ „ „ „ „ — 2.7.

Fig. II.



Auf Tafel II sind dieseZahlen eingezeichnet und durch Linien verbunden. Verfolgen wir diese Abkühlungslinie, so sehen wir, dass sie anfangs schnell abfällt, gleich nach dem Durchschneiden der Sättigungskurve ihr Minimum erreicht, darauf erst ganz langsam, dann etwas schneller steigt. Bei dem Schnittpunkt der Abkühlungslinie mit der Sättigungskurve erhalten wir eine bei der erreichten niedrigen Temperatur gesättigte Lösung. Das Maximum von Temperaturerniedrigung bekommen wir also, wenn wir etwas mehr Salz nehmen, als zur Herstellung einer gesättigten Lösung nötig ist. Diese Thatsache lässt sich leicht dadurch erklären, dass sich nicht gleich alles angewandte Salz löst; wollen

wir also schnell eine gesättigte Lösung bekommen, so müssen wir stets einen geringen Überschuss anwenden, welcher natürlich von der Löslichkeit und der mehr oder minder feinen Verteilung der Salze abhängig ist.

Die Versuche mit denselben Mengen Salz von der Anfangstemperatur + 23,4° ausgehend, ergaben bei:

40	Gemisch	— bis —	1,0°	bei
45	„	„	2,8	„
51	„	„	5,0	„
55	„	„	4,9	„
66	„	„	4,8	„
76	„	„	4,2	„
84	„	„	4,0	„

Auch diese Abkühlungslinie erreicht ihr Minimum gleich nach dem Durchschneiden der Sättigungskurve. Bemerkenswerth ist, dass beide Abkühlungslinien annähernd parallel laufen. Um nun zu sehen, ob dies auch in grösseren Temperaturintervallen der Fall ist, wurde von + 10° ausgegangen.

Bei 45 Gemisch sank d. Temp. bis — 6,6°,
„ 49 „ „ „ „ — 8,0°,
„ 55 „ „ „ „ — 7,8°.

Auch diese Linie läuft, wie Tafel II zeigt, parallel. Wir können also annehmen, dass dies allgemein der Fall sein würde.

Von + 10° ausgehend erhielt ich bei 45 Gemisch ——— — 14,1. Zeichnen wir auch diesen Punkt in unsere Tafel ein und ziehen von dort Parallele zu den oberen entsprechenden Linien, so erhalten wir — 14,2° als das Minimum der Temperatur bei Anwendung von 44 Gemisch.

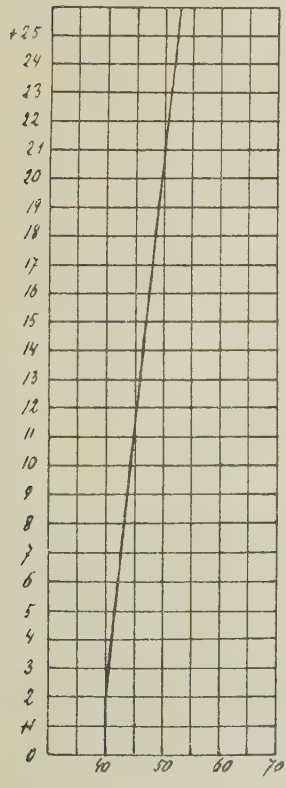
Von + 6,5° als Anfangstemperatur erreicht man mit 40 Gemisch ——— — 16,0°; das Maximum von Temperaturerniedrigung würde, von dieser Temperatur

ausgehend, bei Anwendung von 42 Gemisch eintreten, und wir würden daher — 16,4° bekommen.

Von 6,0° erhält man bei 43 Gemisch ____ — 16,7°,
also bei 42 „ ____ — 16,8°,
Endlich von + 2,0° „ bei 40 „ ____ — 17,8°.

Die Versuche bei niedriger Anfangstemperatur wurden in der Weise ausgeführt, dass die Salze und das Wasser in Bechergläsern auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurden. Dies geschah in Wasserbädern, welche durch Zugiessen von Eiswasser wenige Grade unter die Temperatur, auf welche das Salz und das Wasser abgekühlt werden sollte, gebracht wurden. Hatten Salz und Wasser die betreffende Temperatur erreicht, so wurde das Becherglas mit dem Salz isoliert in ein grösseres gestellt und dann unter Umrühren mit dem Thermometer das Wasser hinzugegossen. Die Zimmertemperatur wurde nicht weiter berücksichtigt. Bemerkt sei noch, dass die Abkühlungsversuche, die bei jeder Anfangstemperatur das günstigste Gemisch ergeben, jedesmal in demselben Becherglase ausgeführt worden sind.

Fig. III.

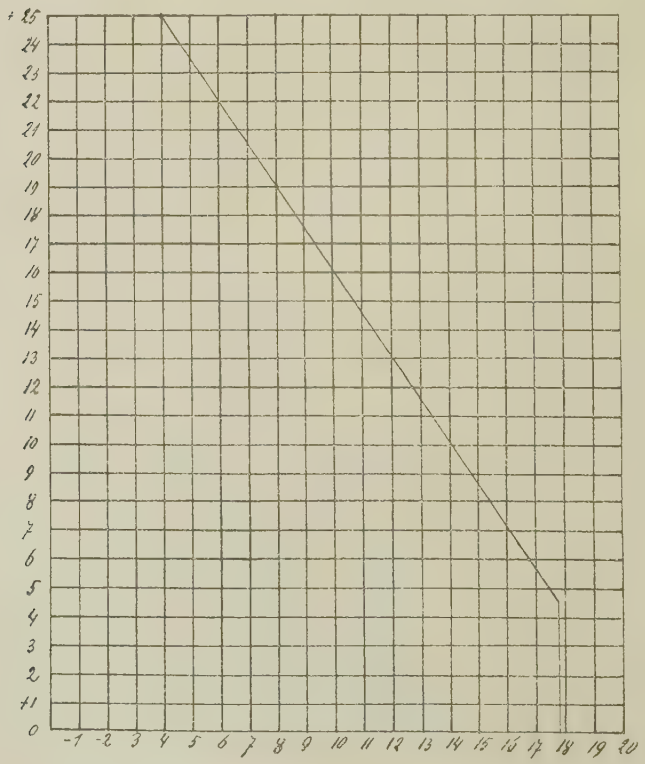


Tafel III zeigt uns die der Tafel II entliehenen günstigsten Gemische bei den verschiedenen Anfangstemperaturen, während man auf Tafel IV die Endtemperaturen aufgezeichnet findet, die man bei den verschiedenen Anfangstemperaturen bei Anwen-

dung der auf Tafel III ausgegebenen günstigsten Gemische erreicht. Auf Tafel XXXIII ist die absolute Temperaturerniedrigung, auf die ich später zurückkommen werde, von den verschiedenen Anfangstemperaturen ausgehend, aufgezeichnet.

Die durch Auflösen eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung geht bekanntlich nie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung herab. Der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung unseres Gemisches NH_4Cl und KNO_3, liegt, wie später gezeigt werden wird, bei $-17{,}8^0$. Diese Temperatur erreicht man, wie aus Tafel IV ersichtlich ist, wenn man von

Fig. IV.



4,6° ausgeht. Ist die Anfangstemperatur noch tiefer, z. B. + 2°, so kann die Endtemperatur doch nicht unter — 17,8° sinken, da sich dann Eis ausscheiden würde, wodurch die Temperatur wieder auf den Gefrierpunkt stiege.

Eine bei — 17,8° gesättigte Lösung enthält auf 100 Wasser 40 gr Gemisch.

Auf Tafel III sehen wir, dass man, von der Anfangstemperatur + 2,4° und darunter ausgehend, 40 gr als günstigste Menge Salz nehmen muss, während Tafel IV angiebt, dass man schon von + 4,6° und darunter die Endtemperatur erreicht. Die Endtemperatur — 17,8° entspricht aber 40 gr, man sollte also meinen, dass die Tafel III auch bereits von + 4,6° constant 40 Gemisch verlangen müsse. Die Erklärung dafür ist, dass wir als günstigste Menge nicht die bezeichnete haben, welche bei der erreichten niedrigen Temperatur eine gesättigte Lösung ergiebt, sondern dass wir stets einen kleinen Überschuss, in unserem Fall, wie Tafel II zeigt, 1 gr auf 100 H_2O, anwenden mussten, um das Maximum der Wirkung zu erlangen. Tafel III giebt uns also die gesättigten Lösungen plus dem Überschuss von 1 gr an. Würden wir auf Tafel III parallel der Linie eine andere im Abstand 1 ziehen, so würde diese bereits bei + 4,6° die Zahl 40 angeben.

Walker, der ein Gemisch von 100 Wasser zu 37,5 gr NH_4Cl und 37,5 KNO_3 anwandte, erhielt von + 10° ausgehend eine Temperaturerniedrigung von 20°. Wollen wir wissen, welche Temperaturerniedrigung wir nach unseren Versuchen von + 10° ausgehend erhalten, so sehen wir zunächst Tafel IV nach. Auf dieser finden wir, dass man eine Temperaturerniedrigung von + 10° auf — 14,2°, also im ganzen um 24,2°, erhält. Wollen wir ferner sehen, welche Substanzmengen erforderlich sind, um diese Temperaturerniedrigung zu erziehen, so

suchen wir auf Tafel III die zu + 10° gehörige Menge Salz: 44 Gemisch. Auf Tafel I finden wir dann, aus wieviel Teilen jeden Salzes diese 44 gr des Gemisches zusammengesetzt sind. Kurve e giebt an, dass 44 gr Gemisch mit 100 H_2O eine bei — 12° gesättigte Lösung ergiebt. Bei dieser Temperatur besteht aber, wie Kurven c und d zeigen, die gesättigte Lösung aus 100 Wasser, 16 KNO_3 und 28 NH_4Cl. Wir müssten Wasser und Salze in diesen Verhältnissen anwenden, um von + 10° ausgehend, eine Temperaturerniedrigung von 24,2° zu erzielen.

Später wählte Walker, wie bereits gesagt, ein anderes Verhältnis; er wandte auf 100 H_2O 31 NH_4Cl und 31 KNO_3 an und erhielt ebenfalls von + 10° ausgehend eine Temperaturerniedrigung von 21,7°.

Hanamann nahm auf 100 Wasser 50 NH_4Cl und 50 KNO_3, ging von 17° aus und erhielt eine Temperaturerniedrigung von 20,5°. Wir würden, von 17° ausgehend, mit 100 Wasser 30 NH_4Cl und 18 KNO_3 eine Temperaturerniedrigung von 26,4° erzielen.

Meidinger traf das Verhältnis besser; er nahm auf 100 Wasser 30 NH_4Cl und 20 KNO_3, wodurch er, von der Zimmertemperatur ausgehend, eine Temperaturerniedrigung von 26,2° erhielt. Nach unseren Untersuchungen müssten wir, um die Temperaturerniedrigung zu erhalten, nach Tafel IV von + 16,4 ausgehen und nach Tafel III 47 Gemisch anwenden; dieses besteht aber nach Tafel I aus 30 NH_4Cl und 27 KNO_3. Meidinger muss also, da er weniger KNO_3 anwandte, von einer Anfangstemperatur unter 16,4° ausgegangen sein.

Man findet ferner die Angabe,[1]) 100 H_2O, 100 NH_4Cl und 100 KNO_3 zu nehmen, wodurch die Temperatur von + 8° auf —24° sinken soll. Nach meinen Ver-

[1]) Beilage zum Chemiker-Kalender 1891.

suchen gefriert aber eine gesättigte Lösung von NH_4Cl und KNO_3 bereits bei $-17{,}8^0$; es ist mir niemals möglich gewesen, diese Temperatur zu überschreiten.

Chlornatrium und Natriumnitrat: Als Kältemischung finden wir es nirgends angegeben; es erwies sich auch, wie wir schon aus seiner Stellung in der Reihe der Gemische nach ihrer mutmasslichen Brauchbarkeit ersehen können, als durchaus unzweckmässig. Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat.

Es lösen 100 H_2O bei:

$+30^0$	25,1	Na Cl	und	63,1	$NaNO_3$
$+19^0$	25,0	„	„	51,9	„
$+13{,}5^0$	25,3	„	„	46,4	„
$+4{,}2^0$	25,1	„	„	40,7	„
$0{,}0^0$	24,1	„	„	38,6	„
$-15{,}0^0$	24,1	„	„	32,1	„
$-23{,}8^0$	23,0	„	„	28,1	„

Rüdorff[1]) fand bei $+20^0$ 24,6 Na Cl und 56,8 $NaNO_3$

Karsten[2]) „ „ $+18{,}7^0$ 25,0 „ „ 52,8 „

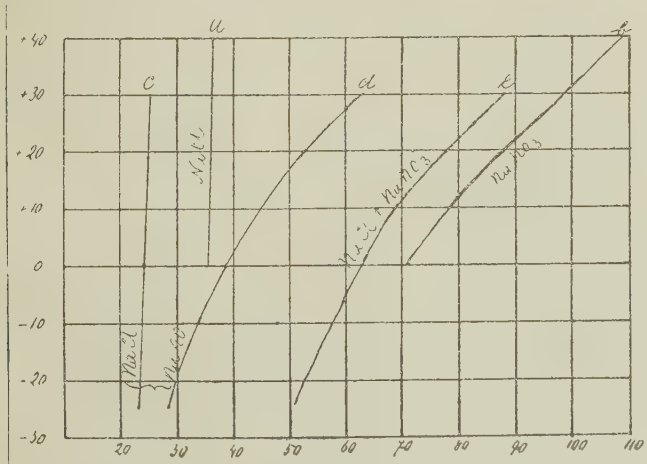


Fig. 1.

[1]) Pogg. Ann. Bd. C XLIII pag. 466.

[2]) Philosophie der Chemie.

Tafel V zeigt die Löslichkeit des Gemisches durch Kurve c und e, der Summe dieser Salze durch e; a und b geben die Löslichkeit des Na Cl[1]) und $NaNO_3$[2]) für sich an.

Schon der Umstand, dass $NaNO_3$ allein eine grössere Löslichkeit zeigt als die Summe beider Salze, spricht für die Unbrauchbarkeit dieses Gemisches zu Kältemsichungen, dennoch dürfte es nicht ohne Interesse sein, auch solch eine Gemisch der genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Analyse der Lösungen bestand in der Bestimmung des Chlors auf massanalitischem Wege, während das Natrium als Na_2SO_4 gewogen wurde. Die Abkühlungsversuche wurden in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie beim vorigen Gemisch. Es kamen auch hier 300 Wasser mit der entsprechenden Menge Salz zur Anwendung.

Von + 20° ausgehend, erhielt ich bei dem Verhältnis:

51	Gemisch	auf	100	Wasser	+	11,2°,
52	„	„	„	„	+	10,9,
58	„	„	„	„	+	10,3,
65	„	„	„	„	+	9,3,
69	„	„	„	„	+	8,8.
72	„	„	„	„	+	8,6,
78	„	„	„	„	+	8,5,
87	„	„	„	„	+	8,8,
102	„	„	„	„	+	8,8.

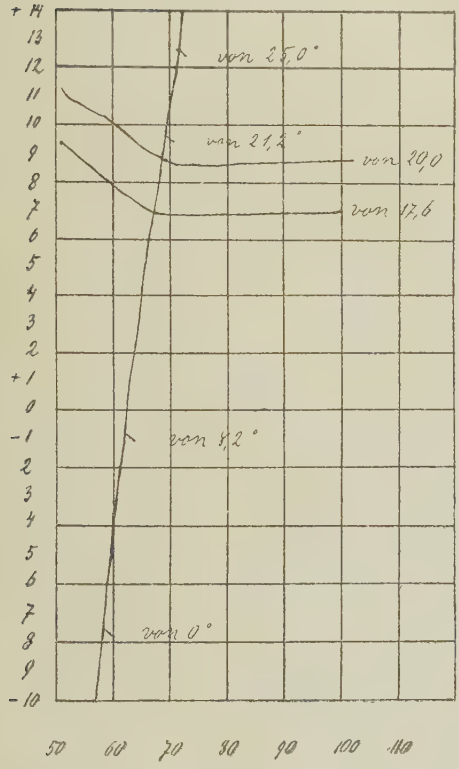
Bei der Anfangstemperatur + 17,6 mit:

51	Gemisch	auf	100	Wasser	+	9,4°,
60	„	„	„	„	+	7,9,
67	„	„	„	„	+	7,0,

[1]) Pagiale, Ann. ch. phys. [3] 8, pag. 467; Jahresber. Berzel 24. S. 81.
[2]) Maumené, Compt. send. 58 pag. 81; Jahresber. 1864. S. 184.

69 Gemisch auf 100 Wasser + 6,9,
88 „ „ „ „ + 7,0,
100 „ „ „ „ + 7,0.

Fig. VI.



Auch bei diesem Beispiel sind die beiden Linien auf Tafel VI nahezu parallel. Das Maximum von Temperatur-Erniedrigung liegt auch hier gleich neben der Sättigungslinie.

Von 25° ausgehend, erhielt ich bei 71 Gemisch + 12,6°,

von 21,2° mit 70 Gemisch + 9,5°,

von 8,2° mit 62 Gemisch — 0,9°,

von 0° mit 60 Gemisch — 7,8°.

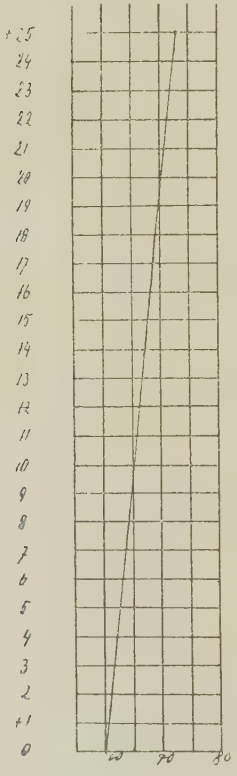
Es ist anzunehmen, dass ich bei Anwendung etwas richtigerer Mengen niedrigere Temperaturen erhalten hätte und zwar von:

25° ausgehend mit 73 Gemisch + 12,4°,
21,2° „ „ 71 „ + 9,4°,
17,6° „ „ 69 „ + 6,8°,
8,2° „ „ 64 „ — 1,1°.

Der Versuch von 0° ergab wohl gleich die niedrigste Temperatur — 7,8°.

Tafel VII enthält die günstigsten Mengen, Tafel VIII die erzielten Endtemperaturen bei Anwendung der günstigsten Salzmengen und Tafel XXXIII die absoluten Temperaturerniedrigungen von den verschiedenen Anfangstemperaturen, von 0 bis $+25^0$ ausgehend.

Fig. VII.



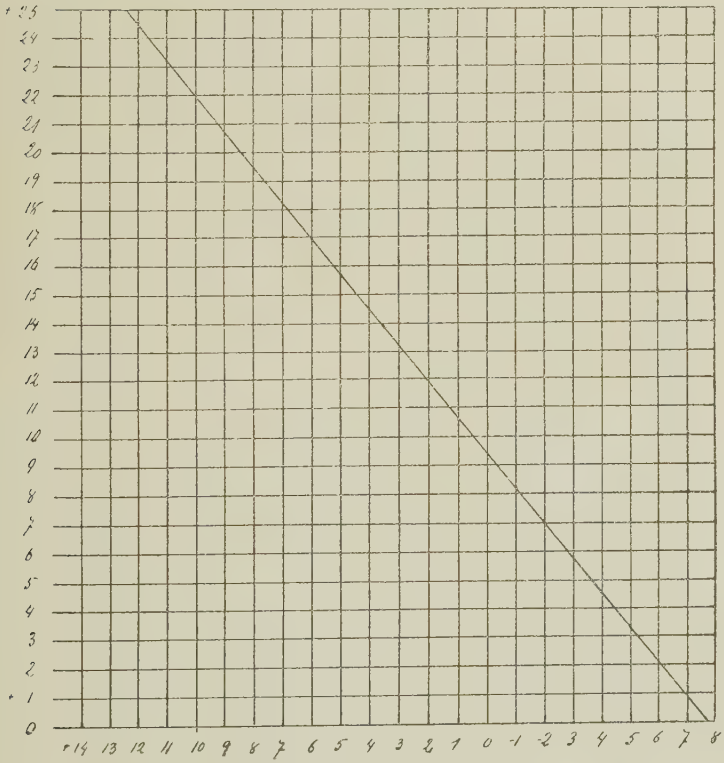
Natriumnitrat und Ammoniumnitrat: Auch bei diesem Gemisch wurde zuerst die Löslichkeit bestimmt: 100 H_2O lösen bei:

$+18^0$ 161 NH_4NO_3 u. 76 $NaNO_3$,
0^0 112,9 „ „ 67,7 „
$-25,8$ 52,1 „ „ 55,2 „

Rüdorff[1]) fand bei + 16° 162,9 NH_4NO_3 und 77,1 $NaNO_3$.

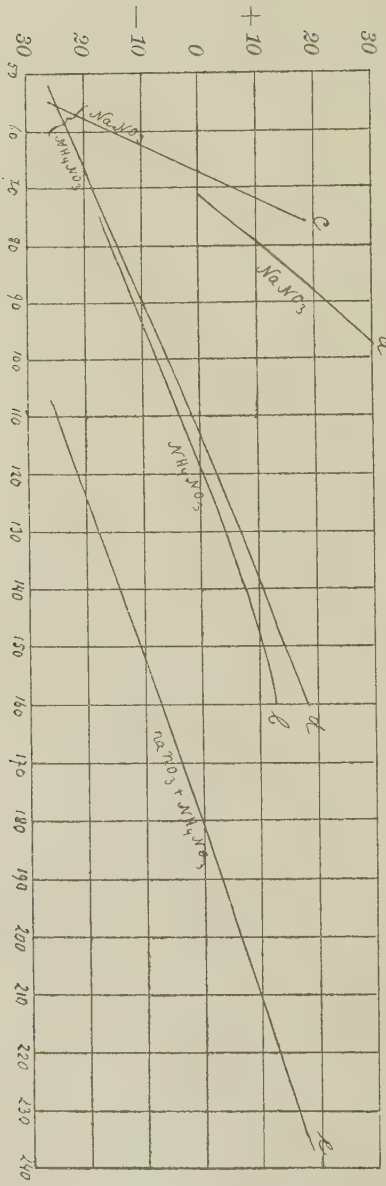
Die Analyse der abfiltrierten Lösungen bestand in der Bestimmung des Natriums und des Ammons.

Fig. VIII.



[1]) Pogg. Ann. Bd. CXLVIII pag. 465.

Fig. IX.



Auf Tafel IX zeigt Kurve a[1]) und b[2]) die Löslichkeit des $NaNO_3$ und NH_4NO_3 für sich, Kurven c und d der beiden Salze im Gemisch und Kurve e die Summe beider Salze. Auch hier kamen bei den Abkühlungsversuchen, die auf Tafel X veranschaulicht sind, 300 H_2O zur Anwendung.

Von 25° ausgehend erhielt ich beim Verhältnis 100 Wasser und

107 Gemisch — 6,0°,
133 „ — 8,8°,
151 „ — 10,8°,
170 „ — 9,2°,
237 „ — 8,0°,

von 21° an mit:

150 Gemisch — 12,5°,

von 10° an mit:

122 Gemisch — 20,5°,

von 3,2° an mit:

114 Gemisch — 24,2°,

Bei Anwendung der günstigsten Mengen würden wir erhalten:

---

[1]) Mauméné, Compt. rend. 58, pag. 81; Jahresber. 1864, S. 184.

[2]) Tollinger, Wien Bd. 72. II. pag. 535.

Von 25^0 an mit 151 Gemisch — $10{,}8^0$,
„ 21 „ „ 144 „ — $13{,}2^0$,
„ 10 „ „ 123 „ — $20{,}8^0$,
„ 3,2 „ „ 112 „ — $24{,}6^0$.

Auf Tafel XI und XII sind diese Zahlen aufgezeichnet.

Fig. X.

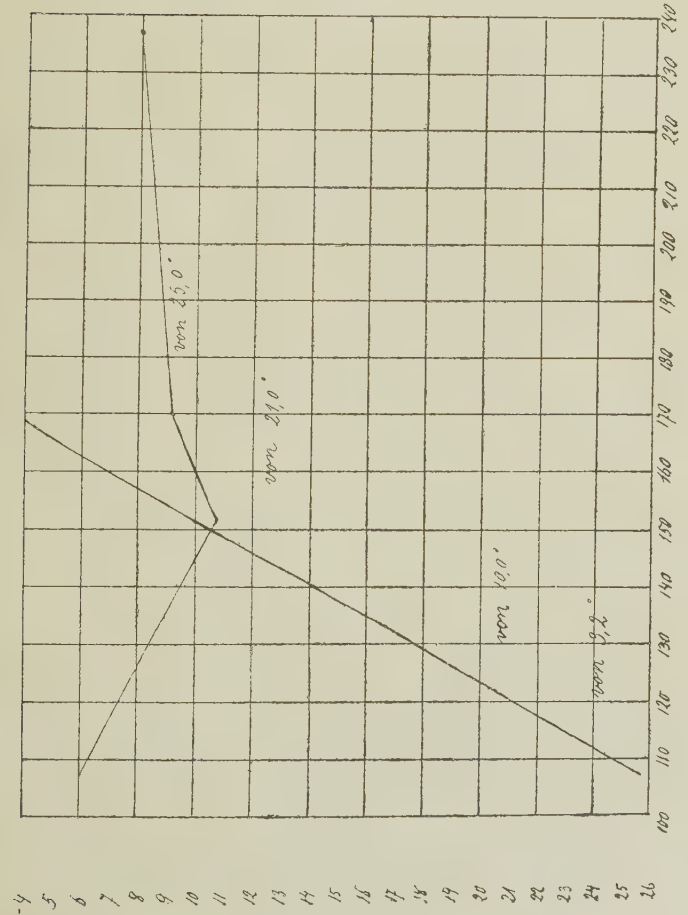


Fig. XI.

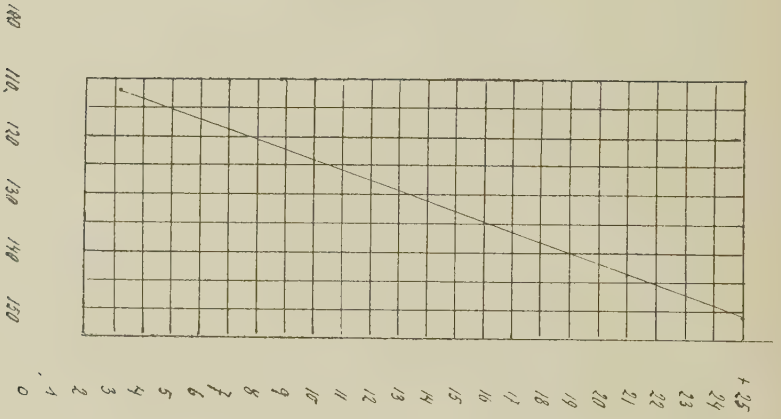
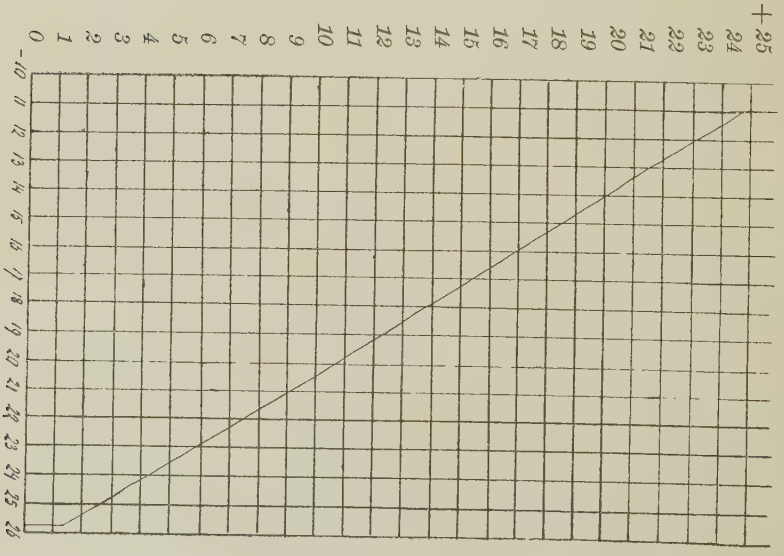


Fig. XII.



Die gesättigste Lösung dieses Salzgemisches gefriert bei — 25,8°, eine niedrigere Temperatur kann man also mit diesem Gemisch nicht erzielen.

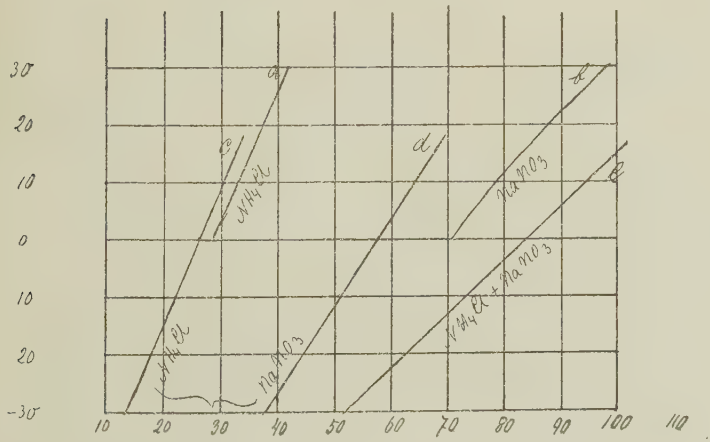
Ammoniumchlorid und Natriumnitrat: Hanamann fand, dass ein Teil NH_4Cl und ein Teil $NaNO_3$ mit zwei Teilen H_2O eine Temperaturerniedrigung von + 17° auf 0° bewirken.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben, dass 100 H_2O lösen:

bei + 15,7°	32,8	NH_4Cl	und	68,1	$NaNO_3$,
„ 8,4	30,0	„	„	62,2	„
„ 0	26,2	„	„	57,6	„
„ — 9,9	22,4	„	„	50,8	„

Auf Tafel XIII zeigt a die Löslichkeit des NH_4Cl[1]) b des $NaNO_3$[2]), c und d der beiden Salze im Gemenge und e die Summe beider Salze an. Bestimmt wurde das Natrium und das Ammon.

Fig. XIII.



[1]) Alluard, Compt. rend. 59, pag. 500; Ann. Ch. Pharm., 133, pag. 292.

[2]) Maumené, Comp. rend. 58, pag. 81; Jahresber. 1864, pag. 184.

Auf Tafel XIV sind die Abkühlungsversuche aufgezeichnet.

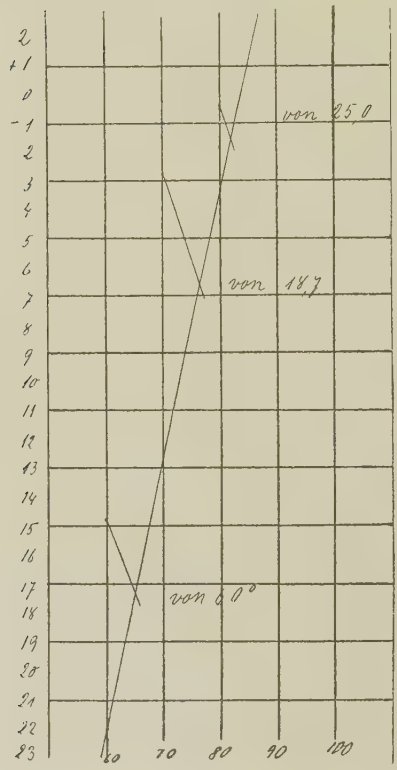
Von 18,7 ° sank die Temperatur:

mit 70 Gemisch auf — 2,8

mit 75 Gemisch auf — 5,8°.

Auch hier kam stets die dreifache Menge, also 300 H_2O, mit der entsprechenden Salzmenge zur Anwendung.

Fig. XIV.



Nach den Versuchen bei den früheren Salzgemischen können wir annehmen, dass wir die tiefste Temperatur mit 77 Gemisch erlangen würden; man könnte damit bis — 7,1 ° kommen. Diese Zahl erhält man, wenn man auf Tafel XIV die beiden durch oben angeführten Versuch sich ergebenden Punkte mit einander verbindet und die Linie etwas über den Schnittpunkt der Sättigungskurve hinaus verlängert.

Von 25° ausgehend erhielt ich mit 80 Gemisch — 0,4, die günstigste Menge würde 83 sein; womit wir bis — 2° kommen. Von 6° sank das Thermometer mit 60 Gemisch bis — 14,8. Wenn man 66 Gemisch genommen hätte, so ist anzunehmen, dass die Temperatur bis — 17,8 gegangen wäre.

Auf Tafel XV sind die günstigsten Salzmengen, auf Tafel XVI die mit diesen zu erzielenden Endtemperaturen von verschiedenen Anfangstemperaturen ausgehend, angegeben. Den Gefrierpunkt, der bei — 30,6 liegt, erreicht man, wie Tafel XVI zeigt, nicht.

Fig. XV.

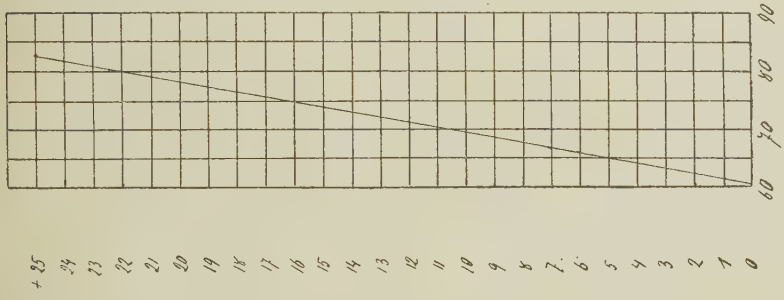


Fig. XVI.

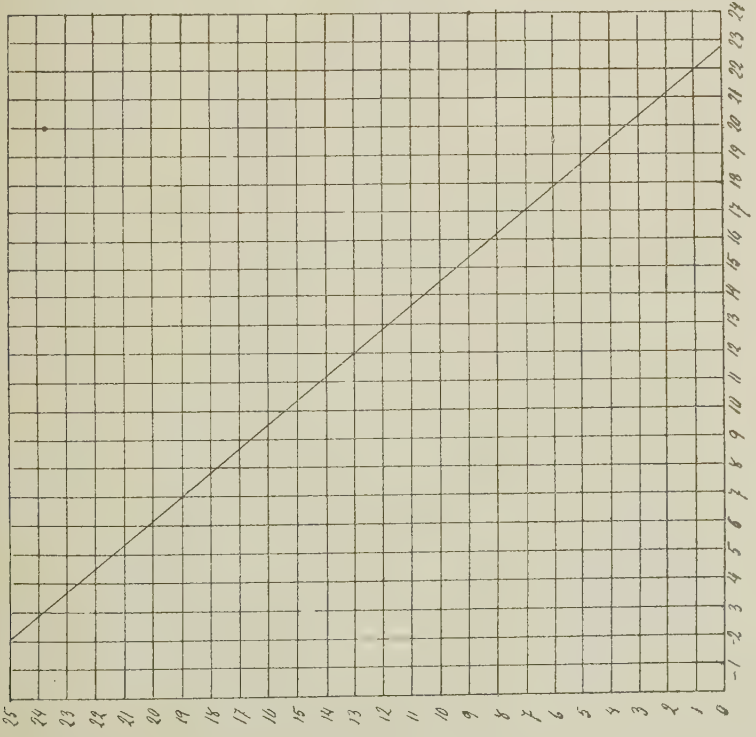
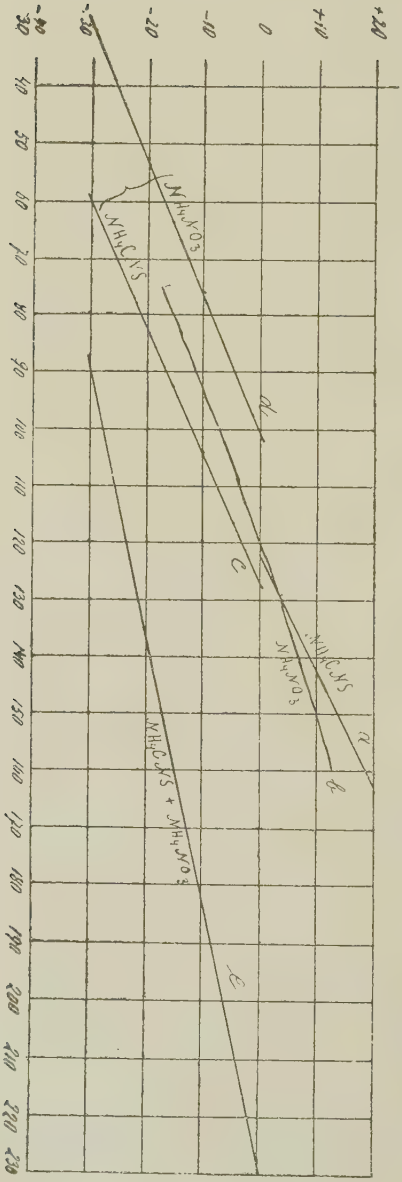


Fig. XVII.



Rhodanammonium u. Ammoniumnitrat. Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 Wasser bei:
$+0{,}6^0$ 102,0 NH_4NO_3 u. 128,0 NH_4CNS,
-10^0 76,0 NH_4NO^3 u. 104,0 NH_4CNS,
$-15{,}5^0$ 63,5 NH_4NO_3 u. 92,5 NH_4CNS lösen.

Auf Tafel XVII finden wir ausser diesen Zahlen die Löslichkeit des NH_4CNS [1]) und des NH_4NO_3 [2]) für sich in 100 H_2O.

Bestimmt wurde das Rhodan und Ammon durch Titrieren.

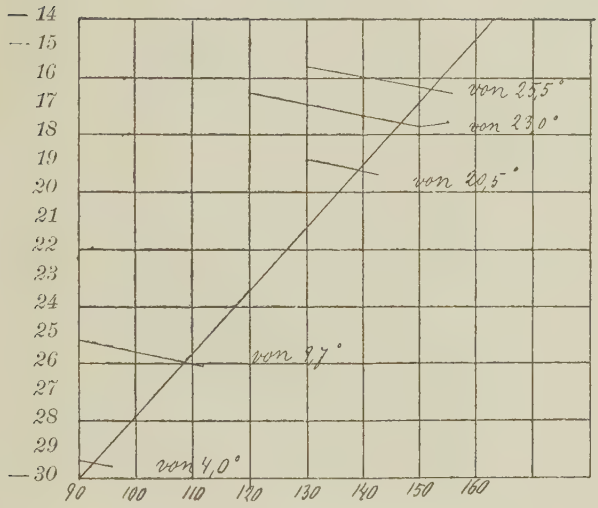
Tafel XVIII zeigt die Abkühlungsversuche.

Bei diesem Gemisch kamen nicht 300 H_2O, sondern wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes nur 150 H_2O zur Anwendung. Auf den Tafeln ist auch hier das Verhältnis zu 100 H_2O angegeben.

[1]) Rüdorff, Pogg. Ann. Bd. 136 pag. 284;

[2]) Tollinger, Wien, Ber. 72. II. pag. 535.

Fig. XVIII.



Von 23° ausgehend erhielt ich mit:

120 Gemisch — 16,6°,
140 „ — 17,4°,
150 „ — 17,8°,
155 „ — 17,6°,

von 25,5° mit 130 Gemisch — 15,6°
„ 9,7° „ 90 „ — 25,2°
„ 4,0° „ 90 „ — 29,4°

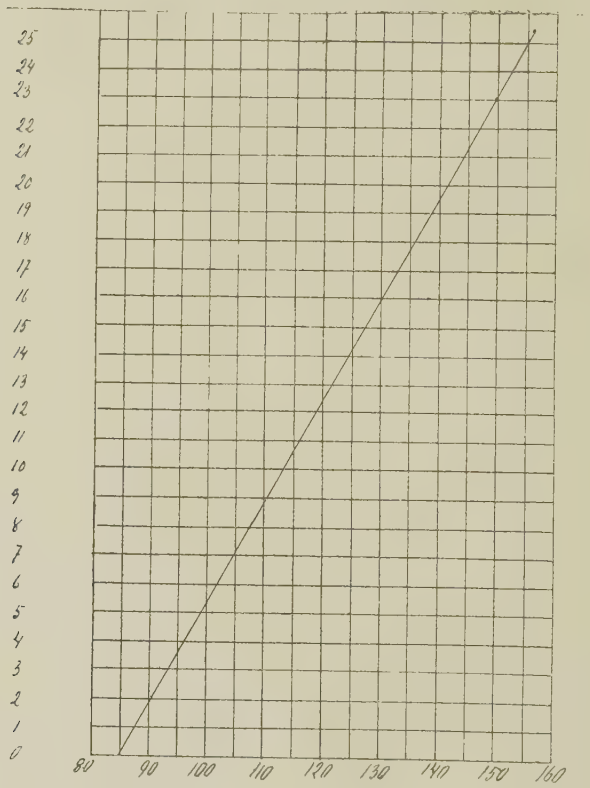
Es lässt sich auch hier graphisch bestimmen, dass man bei Anwendung günstigerer Mengen tiefere Temperaturen erhalten könnte und zwar:

von 25,5° mit 156 Gemisch — 16,6°
„ 23,0° „ 150 „ — 17,8°
„ 20,5° „ 143 „ — 19,4°
„ 9,7° „ 112 „ — 26,2°
„ 4,0° „ 96 „ — 29,6°

Auf Tafel XIX und XX sind diese Zahlen eingezeichnet.

Die gesättigte Lösung dieses Gemisches gefriert bei — 30,6°, wir würden diese Temperatur bei Anwendung der günstigsten Salzmenge von + 2,4° und darunter erreichen.

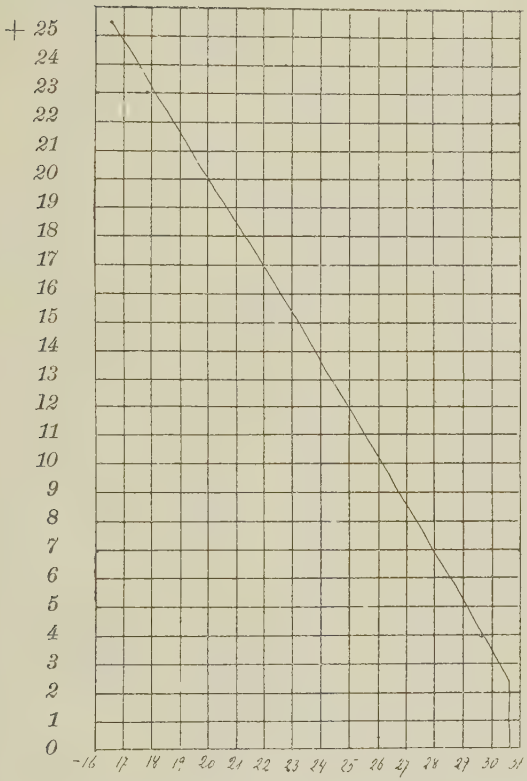
Fig. XIX.



Rhodanammonium u. Natriumnitrat: 100 H_2O lösen bei:

+ 17°	67,4	Na NO_3 und	150	Am Rh,
0°	63,5	„ „	116	„
— 11°	61,0	„ „	93,2	„

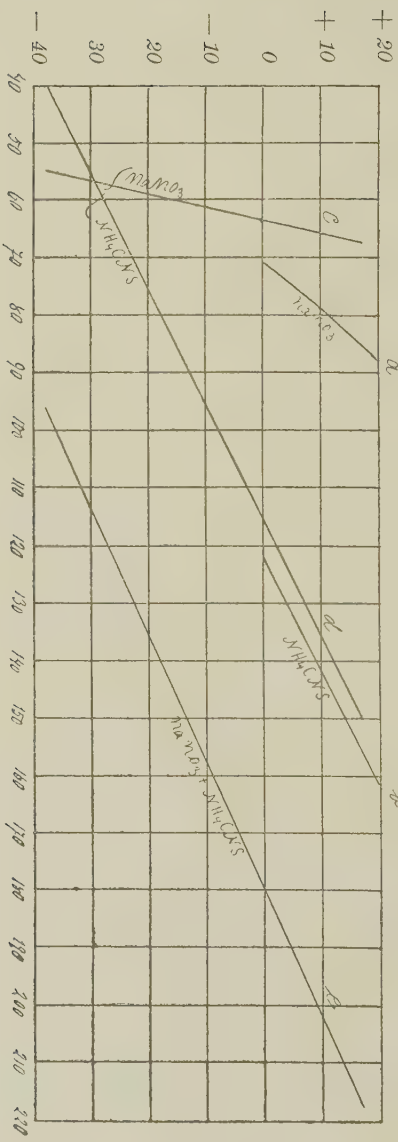
Fig. XX.



Die Analyse der Lösungen wurde in folgender Weise ausgeführt. Zuerst bestimmte ich das Rhodan durch Titrieren mit Silberlösung. Dann wurde etwa 1 gr der Lösung genau abgewogen, in einer Porzellanschale mit ca. 300 ccm H_2O versetzt und ungefähr 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. 1,2) zugefügt. Wurde dann die Flüssigkeit auf dem Sandbade erwärmt, so trat die Umsetzung[1]) nach einiger Zeit ein, wobei eine blutrote Färbung entstand, die jedoch bald wieder ver-

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1889, pag. 3258.

Fig. XXI.



schwand. Färbte sich hierauf auf Zusatz von HNO_3 die Lösung nicht wieder rot, so war die Umsetzung vollendet. Die Flüssigkeit konnte dann mit H_2SO_4 versetzt, abgedampft und das Natrium als Na_2SO_4 bestimmt werden. Ein Zusatz von H_2SO_4 war eigentlich nicht nötig, da sich diese durch die Oxydation des Rhodansalzes durch HNO_3 in genügender Menge gebildet hatte.

Auf Tafel XXI giebt Kurve a die Löslichkeit des $NaNO_3$[1]) und b die von NH_4CNS[2]) für sich allein an. Die Abkühlungs-Versuche, die mit 150 H_2O ausgeführt wurden, ergaben folgendes Resultat:

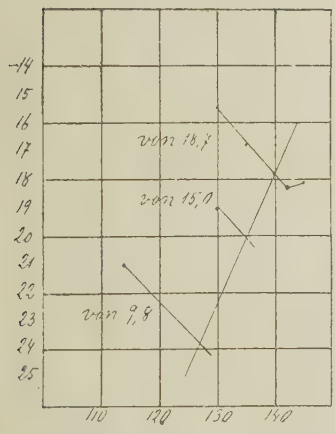
Von 18,7° ausgehend erhielt ich mit:

---

[1]) Maumené, Compt. rend. 58 pag. 81.

[2]) Rüdorff, Pogg. Annal. 136, pag. 284. Ber. chem. Ges. 2 pag. 68.

Fig. XXII.



130 Gemisch — 15,4°.
135 „ — 16,8°.
140 „ — 17,8°,
142 „ — 18,2°,
145 „ — 18,1°;

von 150 mit 130 Gemisch — 19,0°; von 9,8° mit 114 Gemisch — 21°. Auch hier lässt sich, wie aus Tafel XXII ersichtlich, das Maximum der Wirkung bestimmen. Man erhält von 18,7°

mit 142 Gemisch — 18,2°,
von 15,0° mit 136 Gemisch — 20,4°,
„ 9,8° „ 129 „ — 24,1°.

Die Zahlen sind in Tafel XXIII und XXIV eingetragen. Den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, der bei 37,4° liegt, erreicht man also nicht.

Fig. XXIII.

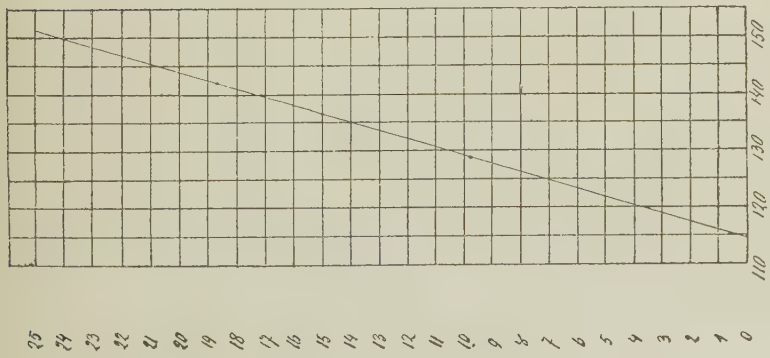
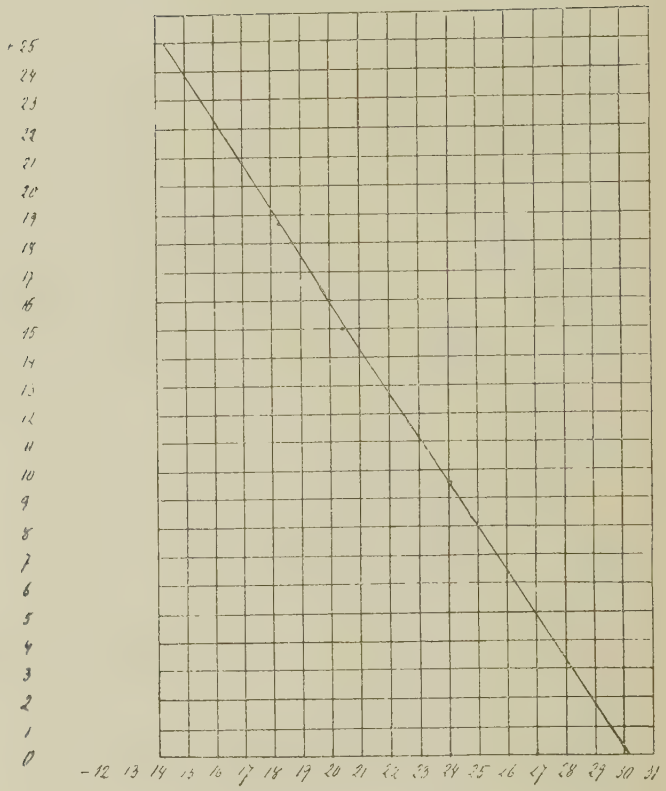


Fig. XXIV



Rhodanammonium und Kaliumnitrat: 100 H_2O lösen bei:

+	16,8°	55,4	KNO_3 und	166,9	NH_4CNS.
—	0,4°	34,4	„ „	129,3	„
—	13,6°	21,8	„ „	99,0	„

Analysirt wurde die Lösung ebenso wie beim vorigen Gemisch. Auf Tafel XXV giebt a die Löslichkeit des KNO_3, [1]) b die des NH_4CNS[2]) an.

) Mulder, Scheidekunde, Verhandel., Rotterdam, 1864.

[2]) Rüdorff, Pogg. Ann. 136. pag. 284.

Fig. XXV.

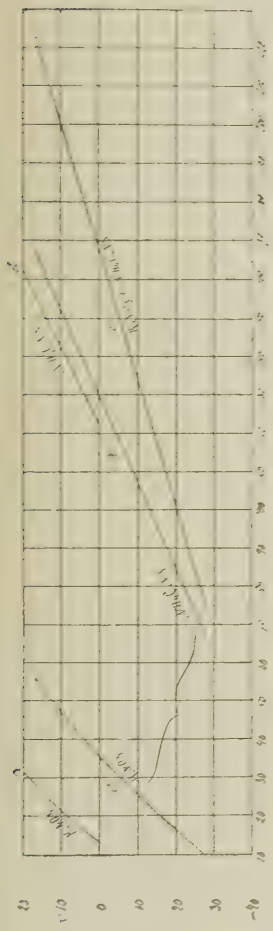
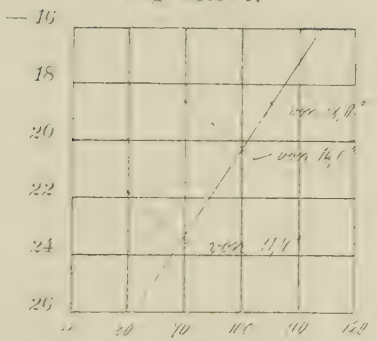


Fig. XXVI.



Die Abkühlungsversuche sind auf Tafel XXVI aufgezeichnet.

Von 16,0° ausgehend erhielt ich

mit 90 Gemisch — 18,6°
„ 95 „ — 19,4°
„ 100 „ — 20,2°
„ 102 „ — 20,6°
„ 105 „ — 20,4°;

von 18° mit 105 Gem. — 18,6°
„ 11,4° „ 80 „ — 21,8°

Die Maxima der Abkühlung werden erreicht, von 18° ausgehend, mit 107 Gemisch bis — 19,0°; von 16° mit 102 Gemisch bis — 20,6°; von 11,4° mit 91 Gemisch bis — 23,8°.

Auf Tafel XXVII und XXVIII sind diese Zahlen eingezeichnet.

Den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, der bei — 28,4° liegt, erreicht man, wie Tafel XXVIII zeigt, schon von + 5° ausgehend, wenn man die auf Tafel XXVII bei + 5° angegebene Salzmenge anwendet.

Fig. XXVII.

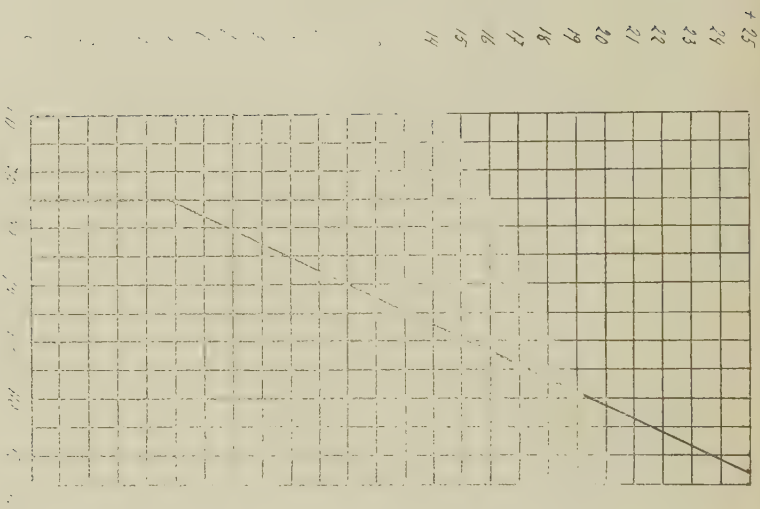


Fig. XXVIII.

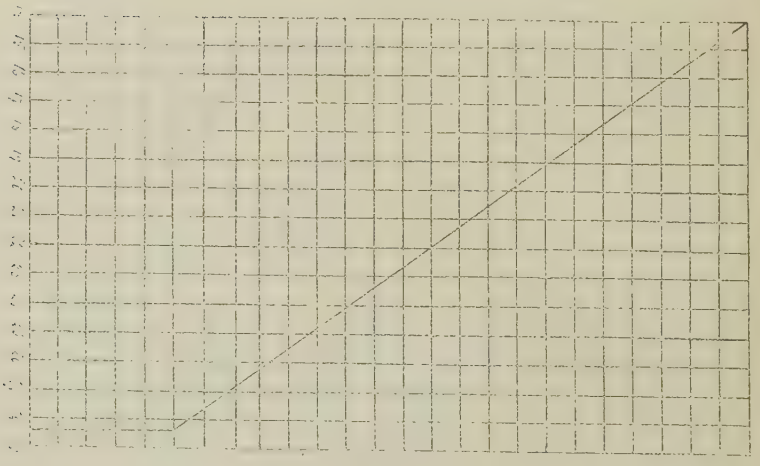


Fig. XXIX.

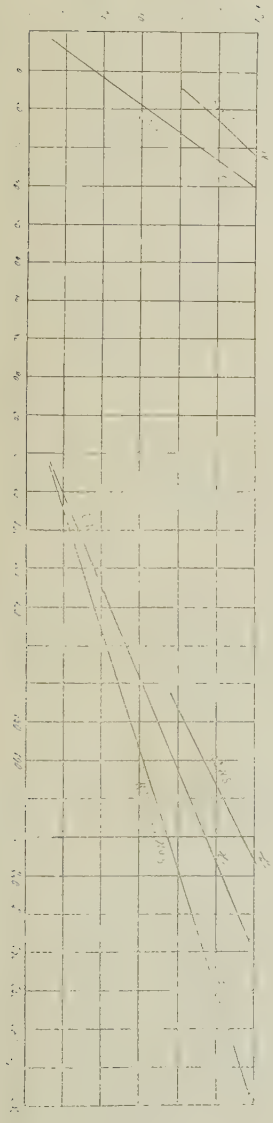
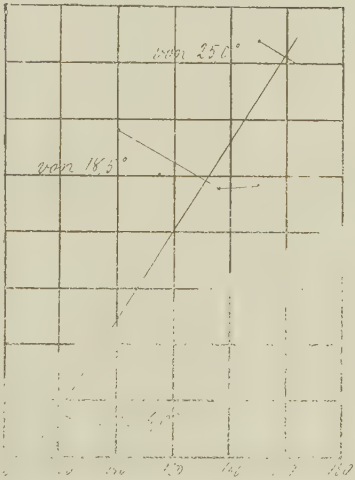


Fig. XXX.



Rhodankalium u. Kaliumsulfat 100 H_2O lösen bei:

+10° [illegible] KNO_3 und 2,37 KCNS,
+10° 34,1 „ „ 215 „
20° 11,7 „ „ 140 „

Analysirt wurde die Lösung, indem ich zuerst durch Titrieren das Rhodan bestimmte, dann etwa 1 gr der Lösung auf die bei NH_4CNS und $NaNO_3$ beschriebene Weise mit HNO_3 umsetzte und die Kalimenge als K_2SO_4 wog. Auf Tafel XXIX giebt a die Löslichkeit von KNO_3[1]), b die von KCNS[2]) an.

Tafel XXX zeigt uns die Abkühlungsversuche, die mit 150 H_2O ausgeführt wurden; ich erhielt von 18,5° ausgehend mit:

[1]) Mulder, Scheidekunde. 1864.
[2]) Pogg. Ann 136 p. 284.

140 Gemisch — 18,4°,
150 „ — 19,6°,
158 „ — 20,4°,
165 „ — 20,3°,

von 25° mit 165 Gemisch — 15,2°,
„ 6° „ 130 „ — 28,4°,

Wie aus Tafel XXX ersichtlich, würde ich erhalten haben:

von 25° mit 172 Gemisch — 16,0°,
„ 18,5° „ 158 „ — 20,4°,
„ 6° „ 133 „ — 28,8°,

Tafel XXXI und XXXII zeigt uns diese Zahlen.

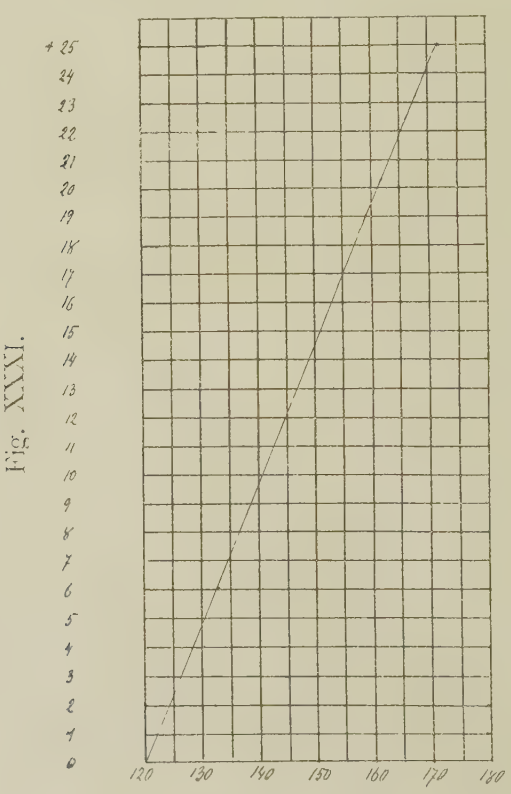
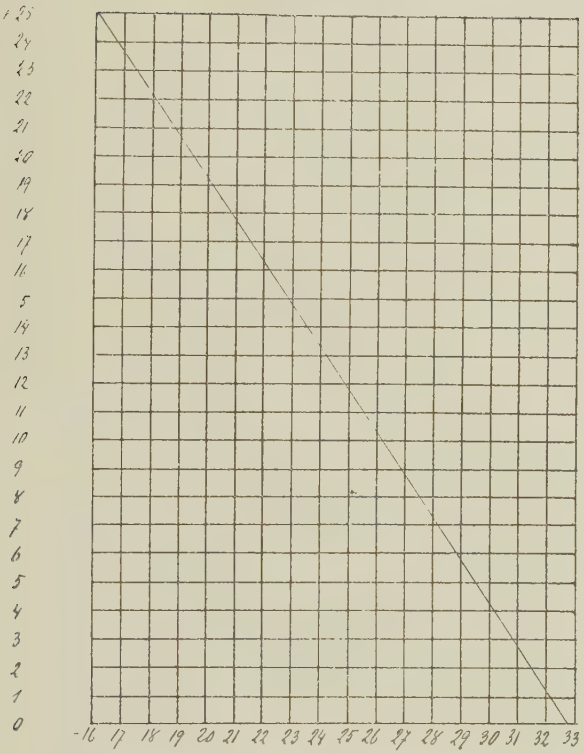


Fig. XXXI.

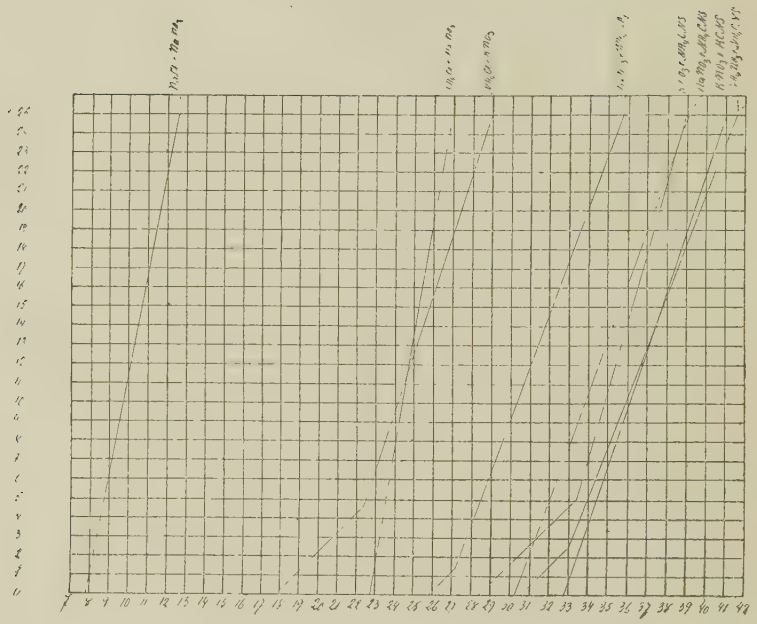
Fig. XXXII.



Den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, der bei 34,1 ^{0} liegt, erreicht man selbst von 0 ^{0} ausgehend nicht.

Da sich die Wirkungen der Salzgemische auf vorstehenden Tafeln, die die Endtemperaturen bei den verschiedenen Anfangsbuchstaben angeben, schlecht erkennen und übersehen lassen, so habe ich auf Tafel XXXIII die absoluten Temperaturerniedrigungen der untersuchten Salzgemische zusammengestellt. Die Tafel giebt an, um wieviel das Thermometer bei Anwendung der günstigsten Salzmenge von den verschiedenen Anfangstemperaturen an sinkt.

Fig. XXXIII.



Das beste Gemisch ist bei höherer Anfangstemperatur NH_4NO_3 und NH_4CNS, während unterhalb der Anfangstemperatur von + 14° sich das KNO_3 und KCNS als vorteilhaftestes Gemisch erweist.

Auf Seite 19 sind die Salzgemische geordnet, so wie sie uns durch die dort beschriebenen Versuche mehr oder weniger brauchbar erschienen. Den Grad der Brauchbarkeit drückten wir durch eine Zahl aus. Wir fanden bei den darauf untersuchten Gemischen folgende Zahlen:

Bei	NH_4NO_3	+ NH_4CNS	—	40,8°
	KNO_3	+ KCNS	—	38,8°
	KNO_3	+ NH_4CNS	—	37,6°
	$NaNO_3$	+ NH_4CNS	—	37,6°
	$NaNO_3$	+ NH_4NO_3	—	33,1°

NH_4Cl	+	$NaNO_3$	— 29,2°
NH_4Cl	+	KNO_3	— 26,7°
NaCl	+	$NaNO_3$	— 12,3°

Tafel XXXIII zeigt uns die Gemische in folgender Anordnung:

NH_4NO_3 + NH_4CNS mit einer Temperaturerniedrigung von 37,8°,

KNO_3	+	KCNS	„ 37,7°,
KNO_3	+	NH_4CNS	„ 36,2°,
$NaNO_3$	+	NH_4CNS	„ 35,6°,
$NaNO_3$	+	NH_4NO_3	„ 32,1°,
NH_4Cl	+	$NaNO_3$	„ 25,2°,
NaCl	+	$NaNO_3$	„ 10,8°,

Es ist hier die Temperatur, bei welcher die meisten Versuche zur Ermittelung der Brauchbarkeit der Gemische angestellt wurden, genommen worden, nämlich + 15°.

Wie man sieht, ordnen sich die Gemische in beiden Tabellen in derselben Reihenfolge auf, nur mit einer Ausnahme; während nämlich der Vorversuch $NaNO_3$ + NH_4Cl günstiger als KNO_3 + NH_4Cl erscheinen liess, zeigt sich in Wirklichkeit das Umgekehrte, wenigstens oberhalb + 11,5°. Die in den beiden Tabellen gefundenen Zahlen sind, wie es ja zu erwarten war, annähernd proportional.

Wir haben so in unseren Versuchen ein Mittel gefunden, die Brauchbarkeit eines Salzgemisches für unsere Zwecke bestimmen zu können.

IV.

Im Anschluss an diese Untersuchungen bestimmte ich die Temperaturerniedrigung, die man beim Mischen obiger Salzgemenge mit Schnee erhält:

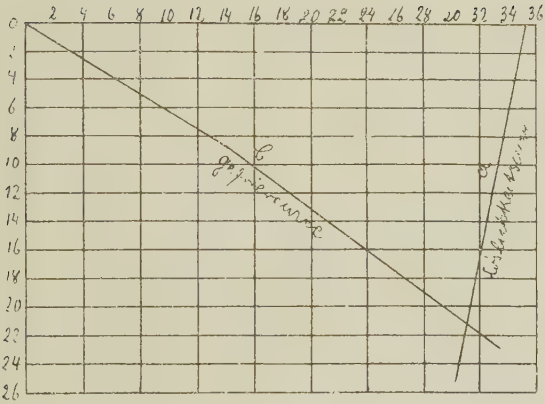
Der Grund, weshalb beim Vermischen eines Salzes eine Temperaturerniedrigung eintritt, ist die Veränderung des Aggregatzustandes beider Stoffe, indem aus festen Stoffen flüssige werden und schliesslich eine Salzlösung resultiert.

Eingehende Versuche über Kältemischungen aus Schnee und Salzen hat Rüdorff[1]) angestellt. Da beim Vermischen von Schnee mit Salzen zuletzt eine Salzlösung entsteht, so ging er von der Ansicht aus, dass man die vorteilhafteste Mischung aus einem bestimmten Salz mit Schnee erhält, wenn man diese in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen sie sich gerade zu einer bei niedriger Temperatur gesättigten Lösung vereinigen können.

Das Verhalten der Salzlösungen bei niedriger Temperatur tritt nach Rüdorff am klarsten hervor, wenn man sowohl die durch verschiedene Mengen eines Salzes bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes, als auch die Löslichkeit desselben Salzes bei verschiedener Temperatur graphisch darstellt und auf dieselben Coordinatenaxen bezieht. Auf der Abscissenaxe der Tafel XXXIV seien die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe die Mengen des in 100 Teilen H_2O vorhandenen Salzes aufgetragen. Kurve a giebt die Löslichkeit des Na Cl nach Pagiale[2]) an, während Curve b die durch verschiedene Mengen Kochsalz bewirkten Erniedrigungen des Gefrierpunktes darstellt. Hierbei ist der Einfachheit wegen davon abgesehen, dass das Na Cl unter -9^0 als wasserhaltiges in der Lösung enthalten ist.

[1]) Pogg. Ann. 122 pag. 337. — Ann. d. chim. (4), 3, pag. 496.
[2]) Ann. d. Chim. et Phys. (3) T. VIII pag. 463.

Fig. XXXIV.



Zu jeder Abscisse gehören zwei Ordinaten, von denen die eine uns das Maximum des Salzgehaltes zeigt, welches wir bei der durch die Abscisse gegebenen Temperatur in 100 Tl. H_2O auflösen, ohne dass sich Salz ausscheidet; die andere giebt uns das Minimum der Salzmenge an, welche wir in 100 Tl H_2O lösen müssen, um die Lösung auf dieselbe Temperatur abkühlen zu können, ohne dass sich Eis ausscheidet. Da mit wachsender Abscisse die eine Ordinate ebenfalls zu-, die andere dagegen abnimmt, so muss eine Abscisse existieren, für welche beide Ordinaten einander gleich sind, und diese ist der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung.

Die latente Wärme des Eises ist 79; stellt man sich vor, dass eine Menge Eis plötzlich in Wasser verwandelt worden wäre, so müsste die Temperatur des entstandenen Eiswassers -79^0 betragen, vorausgesetzt natürlich, dass dabei Wärme weder zugeführt, noch entzogen worden wäre. Nun ist es ja unmöglich, Wasser unter 0^0 zu bringen, ohne dass sich Eis ausscheidet (abgesehen von den durch Ueberkältung erzeugten abnormalen Verhältnissen). Anders ist es dagegen, wenn man durch ein zugesetztes Salz dem Wasser die Möglichkeit

erteilt, sich weit unter 0° abzukühlen. Man könnte daher annehmen, dass durch Verflüssigung des Schnees jede Temperaturerniedrigung erzielt werden kann, wenn wir demselben nur eine Substanz darbieten könnten, mit welcher das Wasser verbunden, sich zu dieser Temperatur abkühlen liesse.

Beim Vermischen von Salz mit Schnee tritt eine Verflüssigung beider Substanzen ein, und dadurch wird sich die Temperatur so weit als möglich, d. h. bis zum Gefrierpunkt der gesättigten Lösung, bei welcher Temperatur dieselbe in Eis und Salz zerfällt, erniedrigen. Dass hierbei nur eine gesättigte Lösung entstehen kann, ergiebt sich daraus, dass eine Uebersättigung der Lösung durch die Gegenwart von Salz verhindert, dass aber das Entstehen einer nicht gesättigten Lösung deshalb unmöglich gemacht wird, weil durch die Verflüssigung einer weiteren Menge Schnee die Temperatur unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung sinken müsste, welche Ueberkältung durch die Gegenwart von Schnee vermieden wird.

Um die Uebereinstimmung, welche die Temperatur einer Mischung von Schnee und Salz mit dem Gefrierpunkt der gesättigten Lösung zeigt, experimentell zu beweisen, hat Rüdorff den Gefrierpunkt einiger gesättigter Lösungen bestimmt.

Er fand:

	Temp. beim Mischen mit Schnee.	Gefrierp. d. gesätt. Lösung.
K_2SO_4	— 1,0	— 1,0
Na_2CO_3 kryst.	— 2,0	— 2,0
KNO_3	— 2,5	— 2,85
K Cl	— 10,0	— 10,85
NH_4Cl	— 15,4	— 15,4
NH_4NO_3	— 16,75	— 16,75
$NaNO_3$	— 17,75	— 17,75
" Cl	— 21,3	— 21,3

Es ist klar, dass man zur Herstellung der vorteilhaftesten Kältemischung aus einem Salz und Schnee diese in den Gewichtsverhältnissen anwenden muss, in welchen dieselben in der bei der erzielten Temperatur gesättigten Lösung vorhanden sind. Ein Überschuss von Salz oder Schnee wird nur unnützer Weise mit abgekühlt werden müssen. Zwar erreicht man dieselbe niedrige Temperatur auch, wenn man die Substanzen in etwas anderen, als den durch die gesättigte Lösung bedingten Verhältnissen zusammenbringt, doch hält dann die erzielte niedrige Temperatur nicht so lange vor. Jedenfalls dürfte ein Ueberschuss an Salz wegen seiner im Verhältnis zu Eis geringen specifischen Wärme weniger schädlich sein, als ein Überschuss an Schnee. Vor allem kommt es darauf an, dass man trockenen, feinkörnigen Schnee und recht fein gepulvertes Salz anwendet. Von welcher Temperatur unter 0° man bei diesen Versuchen ausgeht, ist, wie sich Rüdorff überzeugt hat, ganz gleichgültig, stets erhält man den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung.

Bei der Bestimmung der Gefrierpunkte meiner Salzgemische verfuhr ich folgendermassen: Zuerst stellte ich mir eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung her und kühlte diese 2—3° über den vorher annähernd ermittelten Gefrierpunkt ab. Es hatte sich dadurch Salz ausgeschieden, von welchem die darüber stehende Lösung abgegossen wurde. Diese Lösung wurde nun in eine Kältemischung gebracht und die Temperatur der gefrierenden Lösung, in der sich neben dem Salz auch Eis in Form emaillefarbiger Kügelchen ausgeschieden hatte, unter Umrühren mit dem Thermometer bestimmt. Als Kältemischung bediente ich mich eines Gemenges von Schnee und Rhodankalium oder Rhodanammonium, zur Herstellung der tieferen Temperaturen dagegen benutzte ich Ge-

mische von 100 Tl. $CaCl_2 + 2$ aq mit 70 Tl. Schnee, wodurch die Temperatur unter — 50° sinkt. Bei der Bestimmung des Gefrierpunktes ist es notwendig, dass man der zu untersuchenden Lösung ein Körnchen je eines Salzes, als auch etwas Eis zusetzt, um sowohl eine Übersättigung, als eine Überkältung der Lösung zu verhindern.

Ich fand den Gefrierpunkt der gesättigten Lösungen von:

NH_4Cl, KNO_3	bei	— 17,8°,
$NaNO_3$, NH_4NO_3	„	— 25,8,
NH_4CNS, KNO_3	„	— 28,2,
NH_4Cl, $NaNO_3$	„	— 30,6,
NH_4CNS, NH_4NO_3	„	— 30,6,
KNO_3, KCNS	„	— 34,1,
$NaNO_3$, NH_4CNS	„	— 37,4.

Bei diesen Temperaturen bestehen die Lösungen, wie aus den Tafeln ersichtlich,

bei	NH_4Cl, KNO_3	aus	13,5 KNO_3 + 26 NH_4Cl,
„	$NaNO_3$, NH_4NO_3	„	52 NH_4NO_3 + 55 $NaNO_3$,
„	Am Rh, KNO_3	„	9 KNO_3 + 67 Am Rh,
„	Am Cl, $NaNO_3$	„	13 Am Cl + 37,5 $NaNO_3$,
„	Am Rh, $AmNO_3$	„	27,5 $AmNO_3$ + 59 Am Rh,
„	KNO_3, K Rh	„	2 KNO_3 + 112 K Rh,
„	$NaNO_3$, Am Rh	„	39,5 Am Rh + 54,5 $NaNO_3$.

Die Versuche zur Ermittelung der Temperatur, die man durch Vermischen obiger Salzgemische mit Schnee erhält, wurden in der Weise ausgeführt, dass ich etwas mehr, als die oben angegebenen Mengen der Salze in gepulverter Form abwog und auf eine Temperatur unter 0° abkühlte. Der Schnee hatte ebenfalls eine Temperatur unter 0° und ebenso die Porzellanschale, in welcher der Schnee abgewogen und das Mischen unter Umrühren mit einem Holzlöffel und

Thermometer vorgenommen wurde. Das Maximum von Temperaturerniedrigung trat nach etwa 1 Minute ein. Die Versuche wurden mit 100 gr Schnee und den entsprechenden Mengen Salz ausgeführt. Ich erzielte mit:

Am Cl, KNO_3	— 17,8,
$NaNO_3$, $AmNO_3$	— 25,8,
KNO_3, Am Rh	— 28,2
Am Cl, $NaNO_3$	— 30,7,
$AmNO_3$, Am Rh	— 30,6,
KNO_3, K Rh	— 34,1,
$NaNO_3$, Am Rh	— 37,4.

Die Temperaturen differieren von den gefundenen Gefrierpunkten höchstens um $0{,}1^0$.

Litteraturangaben.

Journal de l'Ecole polyt. T. I. p. 123.

Fourcroy, Vanquelin, Guyton, Van-Mons, Hassenfratz, Welter, Bonjour, Hachette, Scheerers Journ. d. Chemie, 3., 49, 1.

Expérieures sur la congelation de differents liquides par un froid artificiel de 40 degrés au desous du O de Rèaumur, par les C. C. Fourcroy et Vanquelin. Decade philos. et liter. au J. Trim 2 No. 15. (30 Pluv). S. 321—326. (vgl. Millins Magasin encycl. au 4. Vol. V. No 18 (Pluv. 7) S. 240 f; Zach's allg. geogr. Ephem. 1799 Febr. S. 197; Bulletin de la soc. philom. au. 2. No. 23 (Pluv. 7) S. 179. Gilbert's Annalen d. Physik Bd. I S. 479—482: Trilloch's Philos. Magaz. Vol. II. No. 8 (Jan. 92). S. 433. Ausführlicher in Annales de Chimie T. XXIX. No. 87 (Vent. 7; März 99) S. 281—289; mit einem Zusatz von Janetti: Polytechn. Magazin Bd. II S. 113—121.

W. Rauppe's Versuche. Courant 1799 No. 15; allgemeine Zeitung 1799. No. 57; Gilbert's Annalen der Physik B. I S. 488—491.

Guyton: Bulletin de la soc. philom. au. 2. No. 23 (Pluv. 7) S. 179 f; Gilbert's Annal. Bd. I S. 482—484; Annales de Chimie T. XXIX No. 87 (Vent 7. März 99) S. 290—298.
Van Mons. Ann. de Chimie.
Hassenfratz: Gilbert's Annalen d. Physik, Bd. I pg. 492—500; Bd. II pg. 107--118.
Walker: Monttlg. Magazin Vol. VII No. 42 (März 99) pg. 170.
Pepys: Philos. Magazin Vol. III No. 9 (Febr. 99) pg. 76—84.
Walker: Phil. Trans. T L XXIX P II p. 199; auch in Sren's Journ. d. Phys. Bd. II pg. 358 und Bd. III, pag. 458.
Walker: Phil. Mag. New. Ser. No. III p. 401 No. IV p. 11. Vergl. Phil Trans. 1801 p. 123.
Walker: Phil. Mag. and. Ann. of Phil. 11 XVIII p. 401.
Bischof, Schweigger's Journ. 1828, I., 370.
Lowitz, Nov. Acta. Petrop. T. XI. Hist. p. 8. T. XII p. 297. Ann. d. Chimie T. XII p. 297.
Gilbert, dessen Annal. Bd. I, p. 479.
Gmelin, Handb. d. theor. Chemie 1827, Bd. I, pag. 152.
Geoffroy, Mèm. de l' Acad. 1727 u. 1728.
Mischenbroek, Tentam. Acad. del Cimento. Sugd. Bat. 1731. 4.
Walker, Phil. Transact. Vol. LXXXVIII. 1788 P. 11. p. 277—312, Gren's Journal d. Physik Bd. I. p. 419—428. Heft 8 p. 330.
Scherer's Journal der Chemie 3. 49.
Thomson, Records of gen. Sc. 1836. Juli; auch Bibl. univ. 5. 182 und Journ. p. Chem. 13, p. 176.
Bischof, Wöllner, Schweigg. J. 52, 371.
Richter, Stöchiom. 1, 2, 87.
Decourdemanche, Journ. Pharm. 11. 584; auch Neues Journ. der Pharm. 14, 2, 249.
Malapert, Journ. de Pharm. 18, 348.
Bontigny, Journ. de Chimie médic. 10, 460.
Guthrie, Jahresber. 1875, S. 66, auch Beiblatt z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. 1877. pag. 1.
Meidinger, Dingl. pol. Journ. 204, p. 409, 417, 474.
Gehler, Phys. Wörterbuch X. Band. A. Abt.
Fischer, Gesch. d. Künste u. Wissenschaften.
Fischer, Phys. Wörterbuch. 3 Tl.
Gren's Annal. d. Physik. I Bd. p. 479.

Resultate.

Meine Untersuchungen haben ergeben:

1) dass die bis jetzt in Anwendung genommenen Verhältnisse zwischen zwei Salzen und Wasser, resp. Schnee, zur Herstellung von Kältemischungen ungünstige waren,

2) dass man bei Anwendung gewisser Verhältnisse mit bedeutend geringeren Salzmengen zu viel tieferen Temperaturen, als bisher bekannt war, gelangt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-anorganischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. RÜDORFF, für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Charlottenburg, im April 1892.